



universidade de aveiro
theoria poiesis praxis

2018

Departamento de Engenharia
de Materiais e Cerâmica

**Marina
Sousa Torres**

Influência de aditivos usados em diferentes
formulações de PVC flexível na adesão entre
camadas de mangueiras de jardim.

Influence of different additives used in flexible
PVC formulations on adhesion between layers of
garden hoses.



**Marina
Sousa Torres**

Influência de aditivos usados em diferentes formulações de PVC flexível na adesão entre camadas de mangueiras de jardim.

Influence of different additives used in flexible PVC formulations on adhesion between layers of garden hoses

Relatório de estágio apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizado sob a orientação científica do Doutor João Tedim, Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, co-orientação do Doutor Tiago Galvão, Bolseiro de Pós-Doutoramento no CICECO e supervisão de estágio do Engenheiro Rui Martins da empresa Heliflex Tubos e Mangueiras, S.A.

Aos meus pais e irmão, por todo o esforço,
apoio e amor ao longo destes seis anos.

O júri

Presidente

Professora Doutora Maria Elisabete Jorge Vieira da Costa

Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

Professora Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons

Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro.

Professor Doutor João André da Costa Tedim

Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

Agradecimentos

A realização de um trabalho desta índole não se concretiza com o esforço e dedicação de uma só pessoa. Assim, são vários os contributos que merecem ser relevados, pelo que agradeço à Professora Doutora Elisabete Costa pela sua pronta disponibilidade para conseguir o presente estágio. De seguida, quero agradecer aos meus orientadores o Professor Doutor João Tedim, ao Doutor Tiago Galvão e ao Eng. Rui Martins por todo o apoio e disponibilidade prestada ao longo deste estudo.

Agradeço à Heliflex pela oportunidade que me foi dada ao poder realizar o estágio na sua unidade industrial.

Um agradecimento especial a todas as pessoas da empresa tanto pelos conhecimentos transmitidos como pela sua disponibilidade e cooperação na realização deste estudo, em especial quero agradecer ao senhor José Corujo pelo seu trabalho e amizade ao longo destes 4 meses, aos colaboradores da qualidade Rafael Oliveira e Nuno Lopes e ao Eng. Luís Carvalho pelos seus conselhos e atenção.

Ao Laboratório Associado CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro e ao Departamento de Química da Universidade de Aveiro pelos recursos disponibilizados e um agradecimento especial à técnica Celeste Azevedo, à Doutora Maria Salvador e à Doutora Cristina Neves do grupo SECOP-DEMaC pela disponibilidade prestada.

A toda a minha família, em especial aos meus pais e irmão, que são os amores da minha vida e que sem eles nada disto seria possível. Aos meus avós e às minhas tias Fernanda e Lori que apesar da enorme distância sempre me apoiaram.

Aos amigos que tive oportunidade de conhecer ao longo do meu percurso académico.

E por último, mas não menos importante, ao meu namorado, melhor amigo e companheiro de todas as horas e à sua família, pela atenção e apoio prestado porque sem eles nada teria sido a mesma coisa.

Palavras-chave PVC, interface, adesão, formulação, aditivos.

Resumo

Este documento descreve o trabalho desenvolvido durante o estágio curricular realizado na unidade industrial da Heliflex Tubos e Mangueiras, S.A., situada na Gafanha da Encarnação, que produz mangueiras de jardim a partir de PVC flexível. O objetivo do estágio foi estudar a influência dos aditivos na adesão entre as duas camadas de PVC das mangueiras de jardim.

A partir da formulação de referência usada na produção da mangueira de jardim, definiram-se 3 formulações nas quais foram variadas as quantidades de plasticizante, de carga e de estabilizante. Com o objetivo de perceber se os efeitos de concentração e de escala de processamento também alteram a qualidade da formulação, foram realizados dois tipos de misturas às quatro formulações em estudo. Uma mistura realizada à escala industrial e outra à escala laboratorial. Assim, estudou-se o efeito da variação dos aditivos e da escala de processamento nas propriedades da mangueira de jardim, nomeadamente, a dureza, o índice de fluidez em passa (MFR), a temperatura de transição vítrea (T_g), a adesão e os ângulos de contacto, comparando as propriedades das várias formulações com a formulação de referência.

Foi possível observar que os aditivos influenciam significativamente as propriedades das mangueiras de jardim. Comparando com os valores obtidos para a formulação de referência, os valores da adesão e da dureza diminuíram com o aumento da quantidade de plasticizante. Na formulação com menos carga, o valor da adesão aumentou, sendo este o valor máximo de adesão obtido, enquanto o valor de dureza se manteve. Na formulação com maior concentração de estabilizante, tanto o valor da adesão como o valor de dureza diminuíram embora, no caso da dureza, não tenha sido uma diminuição significativa. Com base nos resultados obtidos, concluiu-se que uma formulação com uma menor concentração de carga seria a melhor solução para aumentar o valor da adesão. Contudo, financeiramente, não seria uma mais-valia para a empresa, tendo em conta que as restantes propriedades não sofreram alterações significativas.

Keywords

PVC, interface, adhesion, formulation, additives.

Abstract

The present work was developed in a partnership between University of Aveiro and the industrial unit Heliflex Tubos e Mangueiras, S.A located in Gafanha da Encarnação. The main activity of this company is the manufacturing of garden hoses using flexible PVC. The main objective is to study the influence of the additives in the adhesion between the double layered garden hoses.

From the standard formulation used for the production of garden hoses, 3 different formulations were developed and studied in which the quantities of plasticizer, filler and stabilizer were varied. With the objective of assessing if the concentration and scale of processing also have influence in the formulations produced, two different mixtures were considered for the four formulations under study. One mixture was done at industrial scale and the other one was carried out in the company research and development laboratory. The influence of different additives and scale of processing on the following properties were investigated: hardness, melt flow rate (MFR), glass transition temperature (T_g), adhesion between layers and the contact angle. All these properties were compared with the standard formulation currently used in Heliflex.

It was possible to observe that the additives influence, significantly, the properties of the final product. Comparing the values measured in the typical formulation of the garden hoses, the values of adhesion and hardness, decreased with higher quantities of plasticizer and the same happened with the formulation that incorporated more stabilizer. The formulation with less filler showed the highest adhesion value, while the hardness remained the same. Considering the results, it was possible to conclude that the best solution for the problem presented is to decrease the quantity of filler used. However, it would be disadvantageous financially for the company, given that the remaining properties mentioned before do not suffer any changes.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	i
ÍNDICE DE TABELAS	v
ABREVIATURAS	vi
SÍMBOLOS	vii
1. INTRODUÇÃO	3
1.1. HELIFLEX	5
1.2. POLICLORETO DE VINILO	6
1.2.1. Estrutura do PVC	7
1.2.2. Propriedades do PVC	8
1.3. ADITIVOS	10
1.3.1. Plasticizantes	11
1.3.2. Cargas	12
1.3.3. Estabilizantes	13
1.3.4. Lubrificantes	14
1.3.5. Corantes	14
1.4. FORMULAÇÃO	15
1.5. ADESÃO	17
1.5.1. Mecanismos de adesão	17
1.5.1.1. Ancoragem mecânica	17
1.5.1.2. Teoria da difusão	18
1.5.1.3. Teoria eletrônica	19
1.5.1.4. Teoria de adsorção	19
1.5.2. Contacto de interfaces	20
1.5.2.1. Energia de superfície	20
1.6. EXTRUSÃO	23
1.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	25
1.7.1. Dureza	25

1.7.2. Medição da adesão.....	26
1.7.3. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	26
1.7.4. Índice de fluidez em massa (MFR)	27
1.7.5. Medição de ângulos de contacto	27
1.7.6. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .	28
1.7.7. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)	28
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
2.1. Extrusão.....	34
2.2. Densidade.....	39
2.3. Dureza	40
2.4. Adesão.....	41
2.5. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	43
2.6. Índice de fluidez em massa (MFR)	43
2.7. Medição de ângulos de contacto	45
2.8. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .	48
2.9. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)	49
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4. CONCLUSÃO.....	79
5. TRABALHO FUTURO	85
6. BIBLIOGRAFIA.....	89



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Representação ilustrativa de uma mangueira de jardim de dupla camada (cobertura e camada interior) [Adaptado de 1].....	3
Figura 2- Polimerização por adição no caso do PVC.	7
Figura 3- Esquema representativo das ligações dipólo-dipólo entre as cadeias poliméricas do PVC. Os símbolos δ^- e δ^+ representam as cargas parciais formadas como resultado da diferença de eletronegatividade entre o cloro e o hidrogénio, ligados ao mesmo átomo de carbono da cadeia polimérica [10].	9
Figura 4- Mecanismo de ancoragem mecânica entre o adesivo e o substrato [21].	18
Figura 5- Interdifusão entre o aditivo e o substrato [21].....	19
Figura 6- Representação da teoria eletrónica: diferentes estruturas de banda eletrónica do adesivo e do substrato [21].	19
Figura 7- Representação esquemática da teoria da adsorção [21].....	20
Figura 8- Representação esquemática de uma gota indicando o ângulo de contacto e as energias de superfície γ_{SV} , γ_{LV} e γ_{SL} , numa superfície sólida [20].	21
Figura 9- Ilustração dos ângulos de contacto formados por gotas líquidas sobre uma superfície homogénea e lisa [25].....	21
Figura 10- Extrusora de mono-fuso utilizada para a produção de mangueiras de jardim [3]. Legenda da figura: 1- zona de alimentação, 2: zona de compressão; 3: zona de medição.	24
Figura 11- Representação do mono-fuso e das três diferentes zonas ao longo do fusão: alimentação, compressão e medição [10].....	24



Figura 12- Variação do fluxo de calor (mW/mg) com o aumento da temperatura (°C). Curvas típicas de uma transição vítrea e dos picos das reações exotérmicas e endotérmicas [Adaptado de 32].....	26
Figura 13- Formulações em estudo: constituintes e respectivas concentrações de cada componente em cada formulação.....	31
Figura 14- Esquema do processo de obtenção dos grânulos de PVC flexível.	33
Figura 15- Linha de fabrico da empresa Heliflex para a obtenção de uma mangueira de jardim.	34
Figura 16- Representação de várias etapas do processo de extrusão. A) Saída da camada interior da fieira sendo imediatamente arrefecida; B) Camada interior com uma camada de fio; C) Cobertura a sair da fieira e a ser imediatamente arrefecida; D) Produto final: mangueira de jardim.	35
Figura 17- Distância entre 13 interações do fio, correspondentes a uma volta completa do mesmo, sendo desta forma obtido o passo do fio.	37
Figura 18- Provetes das formulações em forma de fita cuja mistura foi realizada à escala industrial. I1- Padrão; I2- Mais plasticizante; I3- Menos carga; I4- Mais estabilizante.	39
Figura 19- Provetes das formulações em forma de fita com mistura laboratorial. L1- Padrão; L2- Mais plasticizante; L3- Menos carga; L4- Mais estabilizante..	39
Figura 20- Ensaio de dureza.	41
Figura 21- Amostras de mangueira utilizadas para o ensaio de adesão: A) metade da mangueira com o corte exterior - cobertura. B) metade da mangueira com o corte interior – camada interior.	42
Figura 22- Representação do ensaio de adesão.....	42
Figura 23- A) Aparelho utilizado para a medição do MFR; B) Saída do material durante o ensaio de MFR.....	44



Figura 24- Medição do ângulo de contacto através do método da gota séssil. A gota do solvente foi colocada na superfície do provete. O ângulo de contacto é medido tendo em conta as tensões superficiais entre as fases sólido, líquido e vapor.....	46
Figura 25- Ilustração da gota de água destilada formada sobre a superfície do provete I1.....	46
Figura 26- Gota de diíometano. Erro sistemático do programa ao delimitar a linha de base da gota.	47
Figura 27- Ensaio de FTIR e a respetiva amostra sobre o cristal que se encontra no equipamento.	48
Figura 28- Suporte com as amostras das fitas cuja mistura foi realizada à escala industrial para serem analisadas no SEM.	49
Figura 29- Espectro de FTIR – identificação dos picos e modos de vibração correspondentes ao PVC e aos aditivos cuja concentração foi alterada (carga, plasticizante e estabilizante) nas formulações I1 e camada interior.	55
Figura 30- Espectro de FTIR dos provetes cuja mistura foi realizada industrialmente e identificação dos picos correspondentes aos respetivos aditivos.....	58
Figura 31- Espectro de FTIR das formulações de mistura laboratorial e identificação dos picos correspondentes aos respetivos aditivos em estudo nas formulações.	59
Figura 32- Micrografia dos provetes: A) formulação I1 e B) amostra sem carga. Ampliação de x2000.....	60
Figura 33- Microestruturas das formulações em estudo. A) I1 (padrão); B) I2 (mais plasticizante); C) I3 (menos carga); D) I4 (mais estabilizante). Ampliação x2000.	61
Figura 34- Microestruturas das formulações: A) típica da mangueira de jardim (I1) e B) da camada interior. Ampliação x2000.....	62



Figura 35- Valores obtidos através do ensaio de densidade dos grânulos das formulações da cobertura com mistura industrial.	62
Figura 36- Valor da dureza da I1 e da camada interior.....	64
Figura 37- Resultados obtidos no ensaio da dureza das formulações industrial e laboratorial.	64
Figura 38- Temperaturas de transição vítrea das amostras I1 e camada interior.	66
Figura 39- Valores da T_g das diferentes formulações.....	66
Figura 40- MFR das formulações padrão e camada interior a 190°C.	67
Figura 41- Valores do MFR das formulações industriais e respetivo desvio padrão.....	68
Figura 42- Resultados obtidos no ensaio de adesão: média dos valores da adesão das coberturas de cada formulação.....	70
Figura 43- Valores do MFR e de adesão nas amostras feitas à escala industrial.	71
Figura 44- Resultados obtidos no ensaio de adesão: média dos valores de adesão das camadas interiores de cada formulação.....	72
Figura 45- Valores dos ângulos de contacto das amostras industriais e laboratoriais.	73
Figura 46- Valores dos ângulos de contacto e de adesão nas amostras feitas à escala industrial.	75



ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Composição, em percentagem, da carga CaCO_3	13
Tabela 2- Tensão superficial e respetivas componentes polar e dispersiva dos líquidos utilizados para calcular a energia de superfície [26, 27]......	23
Tabela 3- Temperaturas de processamento utilizadas nas extrusoras industriais durante o fabrico das mangueiras de jardim (provetes em estudo).	36
Tabela 4- Caraterísticas das amostras de mangueira de jardim em estudo: peso, diâmetro e espessura.....	37
Tabela 5- Temperaturas de processamento utilizadas na extrusora laboratorial no fabrico das fitas.	38
Tabela 6- Denominações dos provetes conforme a sua composição e tipo de mistura.	38
Tabela 7- Modos de vibração do PVC, plasticizante, carga e estabilizante [37].	54



ABREVIATURAS

D_{ext} – Diâmetro exterior;

D_{int} – Diâmetro interior;

DSC- Calorimetria diferencial de varrimento

$e_{cobertura}$ – Espessura da cobertura da mangueira de jardim;

e_{total} – Espessura total da mangueira de jardim;

F1- Formulação 1;

F2- Formulação 2;

F3- Formulação 3;

F4- Formulação 4;

FTIR- Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier;

I1- Formulação 1 cuja mistura foi realizada industrialmente e utilizada no fabrico das mangueiras de jardim;

I2- Formulação 2 cuja mistura foi realizada industrialmente e utilizada no fabrico das mangueiras de jardim;

I3- Formulação 3 cuja mistura foi realizada industrialmente e utilizada no fabrico das mangueiras de jardim;

I4- Formulação 4 cuja mistura foi realizada industrialmente e utilizada no fabrico das mangueiras de jardim;

IR- Infravermelho;

L1- Formulação 1 realizada laboratorialmente;

L2- Formulação 2 realizada laboratorialmente;

L3- Formulação 3 realizada laboratorialmente;

L4- Formulação 4 realizada laboratorialmente;

MFR- Índice de fluidez. Em inglês "*melt flow rate*" ou "*melt flow index*" (MFI);

\bar{M}_n – Massa molecular média numérica;

\bar{M}_w – Massa molecular média ponderal;

Pcr- Partes por cem de resina;

PVC- Poli(cloreto de vinilo);

SEM- Microscopia eletrónica de varrimento

T- Temperatura;

T_g – Temperatura de transição vítrea.



SÍMBOLOS

θ - Ângulo de contacto;

γ_L - Tensão superficial líquido/ar;

γ_S - Tensão superficial sólido/ar;

γ_{SL} - Tensão superficial sólido/líquido;

δ^- - Carga parcial negativa;

δ^+ - Carga parcial positiva.



CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A matéria-prima base usada na Heliflex, e estudada neste trabalho, é o poli(cloreto de vinilo) (PVC), sendo o principal objetivo deste estudo perceber qual a influência dos aditivos presentes no plástico (mistura de PVC e aditivos) na adesão entre as duas camadas das mangueiras de jardim. Pretende-se também comparar as propriedades e perceber se a concentração relativa de cada componente e a escala à qual se processa e obtém a formulação alteram a qualidade da mesma.

Uma mangueira de jardim, representada na figura 1, possui duas camadas: uma camada interior e uma camada exterior, (também denominada de cobertura). Entre elas, encontra-se um fio têxtil que confere uma maior resistência mecânica.

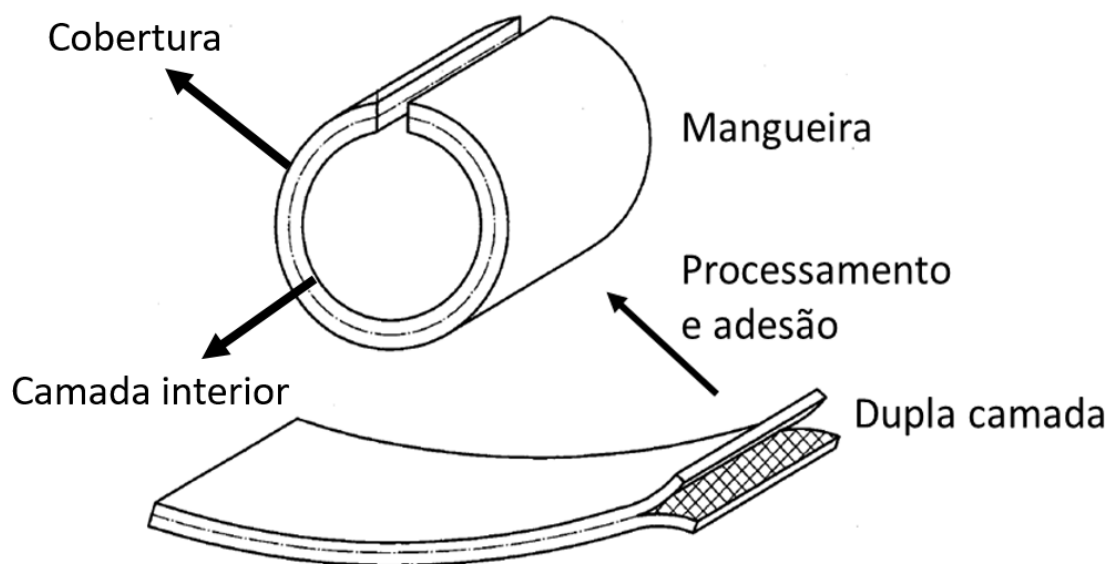


Figura 1- Representação ilustrativa de uma mangueira de jardim de dupla camada (cobertura e camada interior) [Adaptado de 1].

A qualidade e durabilidade de uma mangueira de jardim de dupla camada depende, em grande parte, da adesão entre as respectivas camadas. Existem quatro mecanismos geralmente descritos para explicar o fenómeno de adesão. Para resultar num produto final bem-sucedido, é necessário que ocorram vários



fenómenos mecânicos, químicos ou até eletrostáticos durante o processo de adesão, a saber:

- Maximização das forças de Van der Waals e das eletrostáticas atrativas;
- Minimização das interações eletrostáticas repulsivas;
- Difusão ótima do polímero na interface das duas camadas;
- Adesão mecânica com penetração eficiente do material de uma camada nos poros do material da outra camada na interface;
- Combinação de dois ou mais mecanismos acima descritos.

Geralmente, é difícil determinar qual dos mecanismos é o predominante.

Em geral, e segundo a literatura [2], para existir uma boa adesão, a tensão superficial entre o material que vai cobrir deverá ser inferior à do material que vai ser coberto, ou, pelo menos, as tensões superficiais dos dois devem ser semelhantes. Os aditivos são adicionados ao PVC com diferentes objetivos relacionados com o processamento e o desempenho da mangueira de jardim. Contudo, estes aditivos podem modificar a tensão superficial da superfície [2], especialmente se influenciarem as propriedades na interface de ligação, pelo que será então investigado qual o efeito da variação da concentração de alguns aditivos, nomeadamente o plasticizante, a carga e o estabilizante, nas propriedades da mangueira de jardim.

O presente trabalho, realizado maioritariamente na Heliflex, servirá para a empresa e o grupo de investigação da Universidade de Aveiro compreenderem como é que propriedades mecânicas e viscoelásticas, tais como a dureza, a temperatura de transição vítrea e o índice médio de fluidez se correlacionam com propriedades na superfície, tais como a composição química, a morfologia e topologia da superfície, e a energia de superfície. Pretende-se, com a análise destas propriedades, perceber como se pode influenciar a adesão das duas camadas da mangueira de jardim.

De um modo geral, os plásticos, constituídos pelo polímero base e uma mistura complexa de materiais denominados por aditivos, apresentam inúmeras propriedades mais vantajosas do que outros materiais tais como os metais e os cerâmicos. As vantagens são o menor peso, a maior flexibilidade, as baixas



temperaturas de processamento e a alta resistência ao impacto, permitindo assim uma maior variedade de aplicações.

Os polímeros podem ser divididos em três grupos: termoplásticos, termoendurecíveis e elastómeros. Os termoplásticos, quando aquecidos, fundem e quando arrefecidos endurecem. Estes podem ser aquecidos e arrefecidos várias vezes, no entanto, é necessário ter em atenção os processos para garantir que não há perda de propriedades e, consequentemente, uma falha no seu desempenho. Os termoendurecíveis só podem ser aquecidos uma vez [3], pois durante a polimerização ou tratamento térmico, em processos conhecidos como cura, forma-se uma rede tridimensional de ligações covalentes cruzadas entre as cadeias [4]. Os elastómeros são polímeros com propriedades pronunciadamente elásticas e com capacidade de se deformar e voltar à forma original. Acima da sua temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura à qual o polímero passa de um estado rígido, vítreo, para um estado maleável e viscoso, os elastómeros são amorfos com maior permeabilidade e à temperatura ambiente são macios e deformáveis [5].

1.1. HELIFLEX

A Heliflex nasceu a 1 de setembro de 1969, fundada por um sócio da firma Henrique Vieira & Filhos, Lda e um grupo industrial grego. Atualmente, esta empresa conta com aproximadamente 100 colaboradores. A sua unidade de produção, situada na Zona Industrial da Mota na Gafanha da Encarnação, introduz no mercado desde 1971, de uma forma progressiva, uma ampla gama de produtos de boa qualidade e de alto nível tecnológico.

A principal atividade económica da empresa é a conceção, desenvolvimento, fabrico e comercialização de tubos, tanto flexíveis como rígidos, utilizando como matérias-primas o PVC, o polietileno (PE) e poliuretano (PU). Exemplos de produtos fabricados na Heliflex são as mangueiras de jardim, os tubos para limpeza de piscinas, condução de acetileno e oxigénio bem como a condução de produtos alimentares, condução de gás, pulverização, mangas para sistemas de rega, combate de incêndios, transporte de combustíveis, rede de canalização doméstica, aspiração central, entre outros [6].



1.2. POLI(CLORETO DE VINILO)

O PVC é, provavelmente, o polímero termoplástico mais antigo e versátil. É dos primeiros polímeros com que o ser humano entra em contacto quando nasce: a pulseira com o nome do recém-nascido e a sua data de nascimento é geralmente feita de PVC. Os produtos feitos de PVC acompanham a nossa vida, desde brinquedos a tubos de água potável [7].

O PVC divide-se em dois grandes grupos: rígido e flexível. Nas formulações do PVC rígido e flexível são adicionados os mesmos aditivos, à exceção do plasticizante. A principal diferença entre eles é a concentração de plasticizante adicionada na mistura, sendo que este se encontra em maior concentração no PVC flexível. O PVC rígido é utilizado no fabrico de tubos, perfis de janelas e noutras peças moldáveis e o PVC flexível é utilizado em revestimentos de cabos elétricos, filmes e mangueiras [4].

O PVC é um termoplástico obtido através da polimerização por adição (também denominada por polimerização por crescimento em cadeia) pois, em comparação com a polimerização por condensação, na polimerização por adição o crescimento da cadeia polimérica completa-se, quase instantaneamente, até à sua dimensão final uma vez iniciada a formação da cadeia. Ou seja, o tamanho da cadeia é independente do tempo de polimerização, enquanto que na polimerização por condensação esta depende do tempo de reação.

A polimerização por adição ocorre através da adição de novos monómeros, neste caso o cloreto de vinilo, à estrutura macromolecular em formação, formando assim uma cadeia de grande tamanho, PVC, conforme está representado na figura 2.

Este processo ocorre em três etapas distintas:

1. Iniciação: início da cadeia através de um iniciador que começa o processo de polimerização sob o efeito de aquecimento. A molécula de iniciação reativa, no caso do PVC, é um radical livre.
2. Propagação: o radical livre “abre” a ligação dupla do monómero (cloreto de vinilo) e liga-se a ele covalentemente, aumentando a cadeia molecular do polímero por adição sucessiva de unidades de monómeros.



3. Finalização: o radical livre é neutralizado e, desta forma, ocorre a finalização do processo de polimerização [5].

Depois da polimerização por adição obtém-se o PVC.

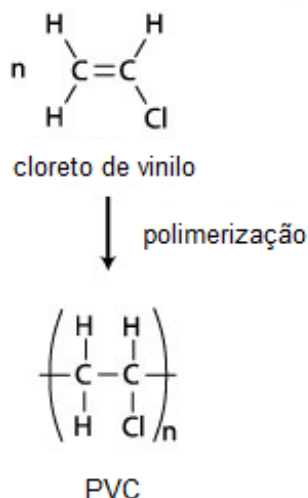


Figura 2- Polimerização por adição no caso do PVC.

1.2.1. Estrutura do PVC

O PVC é um polímero termoplástico com uma estrutura linear com algumas ramificações, cuja molécula é constituída pela sucessiva repetição de cloreto de vinilo (monómeros), figura 2, que se ligam quimicamente entre si [5], conforme referido no ponto anterior. A composição do PVC em peso (wt %) é: 56,8 % de cloro (Cl), 38,4 % de carbono (C) e 4,8 % de hidrogénio (H).

O monómero é constituído por dois grupos. O grupo de metileno (– CH₂ –) é chamado de “cauda” e o grupo que contém o Cl (– CHCl –) é chamado de “cabeça”. Existem três possibilidades de ligações na molécula no caso do PVC:

- Ligações entre cabeça com cabeça e de seguida cauda com cauda (-CHCl-CHCl-CH₂-CH₂);
- As ligações encontram-se distribuídas aleatoriamente, cabeça com cabeça ou cabeça com cauda;
- Ligações ordenadas entre cabeça com cauda, sendo esta a ligação mais favorável para a molécula de PVC (-CH₂-CHCl-CH₂-CHCl-) [8].



No que toca à estereoquímica do PVC, este possui três tipos de taticidade. Quando os átomos de cloro estão todos no mesmo lado da cadeia principal denomina-se de isotático. A cadeia polimérica de PVC, em que os átomos de cloro se alternam ao longo da cadeia principal, designa-se de sindiotática, e quando os átomos de cloro se encontram orientados aleatoriamente chama-se atático. Seria de esperar que o PVC com simetria isotático ou sindiotático cristalizasse facilmente, e o PVC atático fosse amorfo. Contudo, o PVC comercial utilizado tem apenas 5-10 % de cristalinidade devido às sequências sindiotáticas. A informação sobre a técnica de polimerização utilizada pelos autores para esta conclusão não é referida. [8]. A cristalinidade é influenciada pelo tratamento térmico e aumenta com a diminuição da temperatura de polimerização.

O PVC não é solúvel e precipita formando então os minúsculos grãos de PVC. As características de precipitação e aglomeração do PVC definem a porosidade, a forma, o tamanho e a distribuição das partículas do PVC. A massa molecular média numérica (\bar{M}_n) do PVC varia entre 20.000 - 920.000 e a massa molecular média ponderal (\bar{M}_w) varia entre 40.000 - 480.000 [9].

1.2.2. Propriedades do PVC

Na figura 3 está representada a interação entre as macromoléculas do PVC. As diferentes cadeias poliméricas de PVC apresentam uma forte atração eletrostática entre si devido à presença das interações de Van der Waals dipolo-dipolo ao longo das cadeias. Estas justificam a rigidez das cadeias. Por outro lado, os átomos de cloro são suficientemente volumosos para separar as cadeias do polímero, levando a uma menor coesão e maior liberdade de movimento das cadeias moleculares durante a plasticização [9].

O PVC apresenta propriedades retardadoras de chama, durabilidade e resistência química. As propriedades retardadoras de chama surgem devido à presença dos átomos de cloro, não sendo necessário aditivos para melhorar esta propriedade. Isto é, a temperatura de autoignição (temperatura mínima em que o PVC entra em combustão) é relativamente alta, cerca de 455°C.

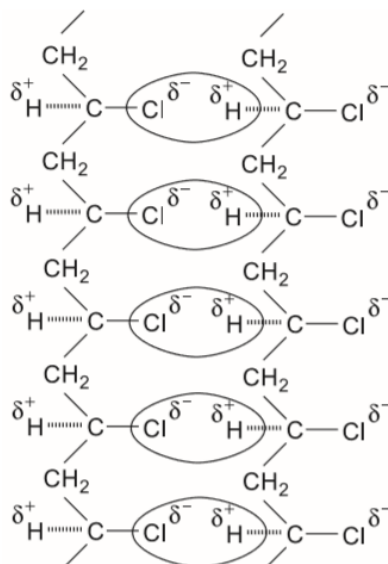


Figura 3- Esquema representativo das ligações dipólo-dipólo entre as cadeias poliméricas do PVC. Os símbolos δ^- e δ^+ representam as cargas parciais formadas como resultado da diferença de eletronegatividade entre o cloro e o hidrogénio, ligados ao mesmo átomo de carbono da cadeia polimérica [10].

Em condições normais de uso, a capacidade de resistir à oxidação do ar permite o aumento da durabilidade. O PVC, tendo o cloro ligado a todos os átomos de carbono da cadeia, é muito resistente às reações de oxidação e mantém as suas propriedades quase intactas. É de referir que outros plásticos, cujas estruturas são constituídas apenas por átomos de carbono e hidrogénio, tendem a oxidar em condições de uso prolongado. Estudos feitos pela associação *Japan PVC Pipe & Fittings Association* [11] mostraram que um tubo de PVC subterrâneo não sofreu nenhum dano durante 35 anos. Adicionalmente, as propriedades físicas dos produtos reciclados são quase iguais às dos produtos feitos de resina virgem. A resina de PVC é o material puro (sem adição de aditivos) e em pó com uma densidade de $0,46 \text{ g/cm}^3$. Desta forma, o PVC tem uma boa durabilidade e uma boa capacidade de reciclagem, sendo um excelente material para ser utilizado em produtos de longa duração. Este material apresenta uma temperatura de composição de, aproximadamente, 240°C .

O PVC é resistente a ácidos, bases e a quase todos os compostos inorgânicos. Apesar de o PVC “inchar” ou se dissolver nos hidrocarbonetos aromáticos, cetonas e éteres cíclicos, este é difícil de dissolver em outros solventes orgânicos. Isto explica o facto de o PVC ser utilizado em garrafas, tubos e mangueiras [11]. Sendo o PVC um dos polímeros mais versáteis e



utilizados no mercado, este material apresenta diversas propriedades mecânicas. Ao adicionar aditivos estas propriedades podem ser modificadas consoante a sua aplicação.

1.3. ADITIVOS

Os aditivos são amplamente usados com o intuito de alterar/melhorar as propriedades dos polímeros [4]. No caso do PVC, que é um material rígido, incolor e com uma estabilidade térmica limitada, a introdução de aditivos na sua rede polimérica, permite que essas propriedades sejam aperfeiçoadas [12].

Na estrutura molecular do PVC existe uma grande percentagem de cloro, o que a torna polar e aumenta a sua compatibilidade com outros materiais, permitindo que o PVC possa ser misturado com uma ampla gama de aditivos quando comparado com outros termoplásticos [10]. Para que haja uma produção eficiente e de boa qualidade dos materiais compostos por PVC flexível é importante que haja porosidade uniforme e rápida absorção, tanto de plasticizantes como dos restantes aditivos. A absorção dos plasticizantes e restantes aditivos garante que os mesmos interajam com as cadeias de PVC. A absorção é mais eficiente quando feita no interior das partículas da resina do que quando na superfície das mesmas [10].

Os aditivos incorporados na resina de PVC são quantificados em cem partes de resina (pcr ¹). 100 pcr representam a quantidade de massa do aditivo em relação a 100 unidades de massa da resina. No caso do PVC flexível, por exemplo, pode conter plasticizantes até 80 pcr [13].

Com este trabalho pretende-se melhorar a adesão entre camadas de PVC através da modificação da concentração dos aditivos presentes na formulação utilizada na produção de mangueiras de jardim, através do estudo do efeito dos plasticizantes, estabilizantes e cargas. Assim, será dada ênfase a estes na descrição que se segue. A formulação de PVC flexível utilizada no fabrico de

¹ Partes por cem de resina (pcr) é um indicador de concentração de vários aditivos adicionados à resina de PVC, normalmente usado em ambiente industrial.



mangueiras de jardim, na Heliflex, é constituída por PVC, plasticizantes, cargas, estabilizantes, lubrificantes e corantes.

Existem mais aditivos para além daqueles que foram mencionados anteriormente, no entanto não abrangem as formulações a desenvolver neste trabalho. Esses aditivos são, por exemplo, os modificadores de impacto, os retardadores de chama, os agentes antiestáticos, os agentes protetores contra UV, anti-envelhecimento e agentes reforçadores.

1.3.1. Plasticizantes

Segundo a IUPAC, em 1951, o plasticizante é uma substância incorporada num plástico ou elastómero com o objetivo de aumentar a sua flexibilidade e permitir uma melhor facilidade de processamento. Os plasticizantes podem reduzir a viscosidade acima da T_g , baixar a T_g ou diminuir o módulo de elasticidade de um produto. No caso do PVC, os plasticizantes melhoram a sua flexibilidade, a sua durabilidade e diminuem a retenção de solventes [8]. O plasticizante deve ser estável, compatível com o PVC, ter baixa volatilidade e não interferir negativamente com os outros componentes da formulação [13].

Na Heliflex são utilizados os plasticizantes monoméricos e poliméricos. Os monoméricos são os mais comuns, menos onerosos e com peso molecular menor. Por estas razões estes são utilizados nas mangueiras de jardim, com uma densidade entre 0,980 – 0,984 g/cm³. Por sua vez, os poliméricos possuem maior peso molecular, daí terem um tempo de migração mais longo. O peso molecular determina o número de interações que o plasticizante formará com a matriz do PVC e restantes aditivos. Assim, quanto maior o seu peso molecular, mais ligações irá formar. No caso dos plasticizantes monoméricos acontece o contrário, ou seja, o peso molecular é inferior. Logo, o tempo de migração será menor [14].

De forma a obter um material homogéneo é necessário que a mistura seja feita de forma correta para que não haja formação de grumos. Para tal, o plasticizante deve ser misturado e totalmente incorporado na matriz polimérica. É necessário adicionar o aditivo lentamente e dar tempo para que haja penetração do plasticizante nas partículas da resina de PVC, absorção do



plasticizante e, por fim, a difusão do mesmo. Na fase final, as moléculas do plasticizante penetram nas cadeias poliméricas da resina de PVC alterando a sua interação na matriz.

Segundo Sears e Darby [15], a plasticização é descrita com base em três teorias principais. A saber, a teoria da lubrificação, a teoria do gel e a teoria do volume livre.

A teoria da lubrificação diz-nos que ao aquecer o sistema para este ser plasticizado, as moléculas do plasticizante difundem no polímero, diminuindo as interações polímero-polímero (devido à diminuição das forças de Van der Waals). Quando o sistema arrefece, as moléculas do plasticizante atuam como barreiras, diminuindo assim as forças atrativas entre as cadeias do polímero. Assim, o polímero deixa de ser rígido e passa a ser flexível à temperatura ambiente. Neste caso, há uma diminuição da T_g , permitindo que as cadeias do polímero sejam mais móveis (se movam mais rapidamente) permitindo um aumento da flexibilidade, elasticidade e alongamento.

Na teoria do gel, o polímero plasticizado não é considerado nem sólido nem líquido. Neste caso, encontra-se num estado intermediário que se mantém unido por uma estrutura tridimensional, onde as ligações entre as moléculas são fracas. Com essas forças de ligação, o polímero, ao sofrer uma força externa, consegue dobrar, esticar e ser comprimido.

A teoria do volume livre, refere que o volume livre é o espaço interno disponível na matriz do polímero. Quando o volume livre aumenta, o espaço para as moléculas se movimentarem também aumenta. Um polímero no estado vítreo tem pouco espaço livre e, consequentemente, as moléculas não se podem movimentar com facilidade. Assim, o material é rígido e duro. Quando se adicionam moléculas de plasticizante à matriz polimérica, e se aquece a uma temperatura superior à T_g , a energia térmica do polímero aumenta, bem como o volume livre. Desta forma, o sistema torna-se mais flexível e viscoso [13].

1.3.2. Cargas

As cargas são materiais inertes e não sofrem alterações significativas durante o processo de fabrico do PVC [10]. Designa-se por carga todo o material sólido



que se utiliza na composição de um material plástico em proporções superiores a 5% [16].

O carbonato de cálcio (CaCO_3) com uma densidade entre 2,6 – 2,8 g/cm³ é a carga mais utilizada na composição do PVC. Como este material é processado em pó, a mistura das cargas, também em pó, é muito mais eficiente. Estas cargas são incorporadas na matriz do PVC, tendo como objetivos a redução da quantidade de resina a utilizar para o fabrico do produto e, consequentemente, o custo do material. Quando as quantidades adicionadas de carga são controladas, podem ainda melhorar as suas propriedades mecânicas [17]. A maioria do CaCO_3 provém da calcite mineral. É normalmente tratada, ou seja, sofre um tratamento químico (o tipo de tratamento químico não é disponibilizado pelo fornecedor) para melhorar a compatibilidade química e adesão na resina de PVC. Na tabela 1, encontra-se a composição, em percentagem, das cargas de CaCO_3 utilizadas Heliflex, nas formulações de PVC flexível.

Tabela 1- Composição, em percentagem, da carga CaCO_3 .

CaCO_3	97 – 99
Carbonato de Magnésio (MgCO_3)	0,90 – 0,95
Óxido de ferro (Fe_2O_3)	0,05 – 0,12
Insolúveis em HCl	0,4 – 0,5

1.3.3. Estabilizantes

Existem diferentes tipos de estabilizantes, sem chumbo, com chumbo e estabilizantes de luz ultravioleta. Na Heliflex são utilizados apenas estabilizantes sem chumbo (tanto em forma líquida como em forma de microgrão). A *PVC Industry Voluntary Commitments* desaconselhou o uso do metal pesado chumbo nestes aditivos, por ser prejudicial para a saúde e meio ambiente [18]. Apesar dos estabilizantes sem chumbo não serem tão eficazes como os de chumbo, uma vez que estes conseguem suportar temperaturas mais elevadas e durante mais tempo, surgiram outras alternativas, tais como o bário e o cádmio. No entanto, sendo estes também metais pesados são igualmente prejudiciais à saúde. Atualmente, os estabilizantes mais comuns são baseados em



cálcio/zinco (Ca/Zn) não se conhecendo, até ao momento, malefícios para os seres humanos, quando usados em quantidades moderadas.

Se um aditivo interceta o produto inicial da reação de um polímero, com oxigénio atmosférico, e reage com ele para formar um intermediário mais estável, normalmente é designado como antioxidante. Se o aditivo interceta a eliminação das pequenas moléculas, como o cloreto de hidrogénio, e fornece um intermediário mais estável, geralmente é designado por estabilizante.

O objetivo da utilização de estabilizantes é controlar a degradação do PVC durante o processamento e no uso pretendido. O aditivo deve ter alta compatibilidade e alta mobilidade dentro da matriz polimérica, assim como um parâmetro de solubilidade semelhante ao material [8].

1.3.4. Lubrificantes

Os lubrificantes são aditivos nos quais uma pequena quantidade é suficiente para conseguir diminuir, substancialmente, a resistência entre as cadeias num polímero parcialmente amorfo. Esta diminuição da resistência entre cadeias facilita o seu processamento, sem introduzir mudanças significativas nas propriedades do produto final, nomeadamente na sua T_g .

Na tecnologia de processamento do plástico PVC, em particular, existe uma distinção entre lubrificantes internos e externos. Os internos facilitam o movimento das cadeias do polímero em relação a outros, enquanto que os lubrificantes externos facilitam o movimento em relação a interfaces sólidas, normalmente as superfícies do equipamento de processamento [8].

1.3.5. Corantes

Os corantes são utilizados por razões de estética e/ou para melhorar a estabilidade ultravioleta ou a condutividade elétrica dos polímeros. Os corantes distinguem-se principalmente por serem insolúveis ou solúveis na matriz polimérica. Tal como no caso de outros aditivos utilizados na formulação de PVC, a escolha do corante depende do tipo de PVC e da aplicação final [8].



1.4. FORMULAÇÃO

Como já referido anteriormente, para a preparação da formulação do PVC adiciona-se vários aditivos à resina de PVC. Sendo esta porosa, tem a capacidade de absorver os aditivos na sua matriz, mediante determinadas condições. Alguns são utilizados em menor quantidade, enquanto outros (plasticizantes e cargas) são utilizados em maior quantidade [8].

No fabrico do plástico de PVC é importante que os vários componentes sejam bem misturados. Esta mistura, dependendo da sequência de adição, pode ser feita a seco ou a húmido. A resina de PVC, utilizada na mistura a seco, consiste em pós soltos obtidos através de suspensões em grandes quantidades. Nesta resina podem ser misturados outros componentes líquidos, pós ou ceras [8].

Mais de 85% das suspensões e resinas de PVC são misturadas a seco. A mistura a seco do PVC flexível é mais complexa do que a do PVC rígido, uma vez que no caso deste último se recorre à adição de pequenas quantidades de pó e de líquido. Por sua vez, a mistura a seco do PVC flexível envolve, normalmente, dispersão e absorção de quantidades elevadas de aditivos líquidos como plasticizantes, e aditivos em pó, como por exemplo as cargas [8].

No presente trabalho irá ser utilizado o PVC flexível, material utilizado na produção de mangueiras de jardim. O processo de mistura é iniciado e finalizado no estado sólido, pois apesar de existir a adição de líquidos, estes serão absorvidos pela resina de PVC. Portanto, na mistura a seco deste material, o plasticizante é incorporado na matriz da resina. A absorção do plasticizante é muito importante para se obter um material flexível. Esta dá-se de forma gradual e irreversível. Sears e Darby [19] descrevem o processo em quatro passos:

1) *Molhabilidade e adsorção*- Durante este processo existe a adição de plasticizante. Este é absorvido pela resina de PVC que, sendo porosa, permite que o plasticizante preencha os seus poros, os capilares e as fissuras. Mesmo quando a percentagem de líquido é maior que a percentagem de PVC (não ultrapassando, contudo, muito essa diferença) a matriz da resina de PVC consegue absorver o aditivo líquido.



2) *Solvatação na superfície da resina*- O plasticizante penetra a superfície do PVC. Este passo é considerado o período de introdução para o passo seguinte. Os tempos de penetração do PVC variam muito consoante o tipo de PVC e o tipo de plasticizante. Este tempo pode ser diminuído, aumentando a temperatura ou através da moagem da suspensão de PVC. No entanto, o método de aquecimento é o mais utilizado.

3) *Absorção*- O plasticizante é absorvido dentro das regiões mais amorfas da matriz do PVC. A matriz aumenta ligeiramente (“incha”), desenvolvendo fortes tensões internas. No entanto, o volume total (PVC + plasticizante) diminui. O estudo da cinética da absorção do plasticizante permite observar que:

- A absorção do plasticizante depende da temperatura, do tipo de PVC e do tipo de plasticizante para atingir a concentração de equilíbrio.
- A taxa de absorção do plasticizante é função da temperatura e varia amplamente com a estrutura do plasticizante, o tipo e peso molecular do PVC;
- A barreira de energia para este passo é bastante baixa, especialmente abaixo da T_g do PVC. Isto quer dizer que a temperatura limite para este passo é abaixo ou igual à T_g do PVC (temperaturas entre 71 – 85°C) e a experiência ao nível industrial aponta para que não dependa do tipo de plasticizante.

4) *Conclusão da secagem*- último passo, começa, provavelmente, ao mesmo tempo que o passo 3 (absorção), mas a temperaturas relativamente mais baixas do que as temperaturas para concluir a absorção. As mudanças dielétricas da mistura PVC/plasticizante são evidentes, à medida que o plasticizante penetra na matriz do PVC. Esta “conversão dielétrica” é uma consequência da incorporação do plasticizante na matriz da resina [19].

No final deste passo, o resultado é uma mistura seca, mas não completamente homogénea. De facto, estudos anteriores demonstraram que o plasticizante está presente em aglomerados de moléculas poliméricas [8]. Uma barreira de energia mais elevada deve ser ultrapassada para “destruir” as regiões cristalinas da matriz. Isto ocorre a temperaturas elevadas, normalmente entre 160-180°C no estado viscoso, isto é, durante o processamento do PVC [8].



1.5. ADESÃO

A adesão consiste na atração entre dois materiais iguais ou diferentes, que resulta das forças intermoleculares estabelecidas na interface de contacto. No interior de um material, a atração resulta das forças intermoleculares, sendo este fenómeno denominado como coesão. Estas forças são mais fortes do que as forças de adesão partilhadas na interface. Essa diferença de forças resulta na tensão superficial a qual é causada pela atração das moléculas ou átomos na superfície para o interior do material, de forma a minimizar a área superficial (para reduzir o número de constituintes à superfície).

A adesão é um conceito muito abrangente que inclui a química e a física de superfície, a reologia, a química e a física dos materiais, a tensão e a fratura.

Existem quatro mecanismos de adesão. Estes dependem das características superficiais de cada material o que requer informações sobre as propriedades químicas e físicas das superfícies aderentes do material [20]. A adesão, genericamente, depende de propriedades químicas e físicas do adesivo, natureza do substrato selecionado, pré-tratamento, primário e design da junta (características geométricas).

Os mecanismos de adesão são geralmente explicados num contexto de junta adesiva (adesivos + substratos): substrato/adesivo/substrato. O adesivo, geralmente, é um material que quando aplicado nas superfícies de outros materiais (substratos, aderentes) é capaz de os unir e resistir à separação. O substrato são as partes estruturais da junta.

1.5.1. Mecanismos de adesão

Os 4 mecanismos de adesão são a ancoragem mecânica, a teoria da difusão, a teoria eletrónica e a teoria da adsorção.

1.5.1.1. Ancoragem mecânica

O mecanismo de ancoragem mecânica propõe que a fixação do adesivo em irregularidades da superfície do substrato é a maior fonte de adesão intrínseca.

Para ocorrer a adesão, através deste mecanismo, é necessário que a superfície tenha uma estruturação regular e periódica. Na figura 4 está representado o conceito de interligação.



Figura 4- Mecanismo de ancoragem mecânica entre o adesivo e o substrato [21].

Atualmente, esta teoria apresenta algumas limitações na sua aplicação, não sendo suficiente para explicar a boa adesão entre superfícies lisas, com baixa rugosidade.

Os tratamentos químicos das superfícies podem produzir a topografia adequada para o estabelecimento de ancoragem mecânica, ou seja, consegue-se obter a topologia adequada para que ocorra adesão por este mecanismo. No entanto, a modificação da superfície pode também originar alterações na composição, pelo que o efeito da alteração da composição química não pode ser descartado [22].

1.5.1.2. Teoria da difusão

De acordo com este mecanismo, a adesão entre polímeros resulta da interdifusão de cadeias poliméricas ao longo da interface polímero/polímero, figura 5. Este mecanismo requer que os polímeros sejam mutuamente solúveis e que as macromoléculas e segmentos de cadeia apresentem mobilidade suficiente [22].

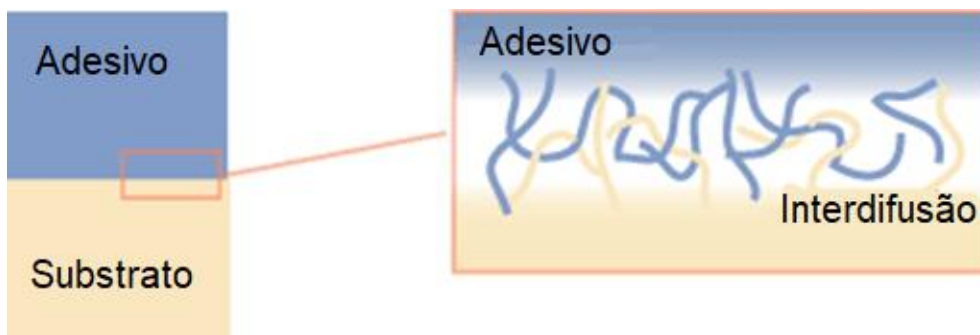


Figura 5- Interdifusão entre o aditivo e o substrato [21].

1.5.1.3. Teoria eletrónica

Se o adesivo e o substrato apresentam diferentes estruturas de banda eletrónica é esperado que ocorra algum grau de transferência eletrónica (figura 6) de modo a equilibrar os níveis de Fermi (níveis de energia superiores dos sólidos a baixas temperaturas), resultando na formação de uma dupla camada de carga elétrica na interface. De acordo com este modelo, as forças eletrostáticas contribuem significativamente para a adesão intrínseca [22].

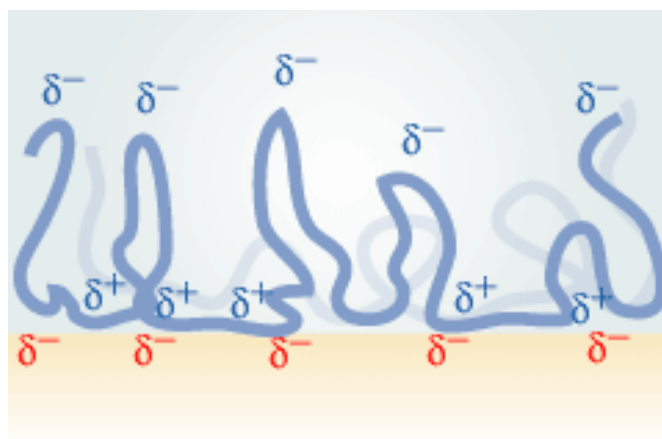


Figura 6- Representação da teoria eletrónica: diferentes estruturas de banda eletrónica do adesivo e do substrato [21].

1.5.1.4. Teoria de adsorção

Esta teoria propõe que, caso haja contacto molecular na interface, os materiais conseguem aderir devido às forças intermoleculares estabelecidas entre átomos e moléculas situadas na interface do adesivo e do substrato, figura 7. Esta é a teoria mais usada e aplicável a diferentes sistemas. As forças intermoleculares podem ser do tipo primárias (iônicas, covalentes, metálicas),

dador/aceitador (transferência de carga) e ligações secundárias (pontes de hidrogénio e interações de Van der Waals) [22].



Figura 7- Representação esquemática da teoria da adsorção [21].

1.5.2. Contacto de interfaces

As características das superfícies dos materiais, tais como a tensão superficial, a molhabilidade e a energia de superfície são importantes para avaliar o comportamento dos materiais quando em contacto com um determinado adesivo.

1.5.2.1. Energia de superfície

A tensão superficial (N/m), termo usado geralmente com líquidos, é também referida como energia livre de superfície (J/m^2) quando utilizada em sólidos.

Saber a energia livre de superfície é muito importante para as propriedades adesivas, visto que é uma das propriedades que define como o adesivo se vai comportar. Os polímeros são materiais com baixa energia de superfície ($< 100 \text{ mJ/m}^2$).

Para calcular a energia livre de superfície de uma amostra sólida é necessário conhecer o ângulo de contacto, figura 8, e Young [23] descreveu uma relação entre as tensões superficiais e o ângulo de contacto, sendo esta designada como a equação de Young:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (\text{Equação 1})$$

Onde γ_{SV} , γ_{LV} e γ_{SL} representam as energias livres de superfícies do sólido/ar, líquido/ar e sólido/líquido, respetivamente e θ o ângulo de contacto entre o

líquido e a superfície sólida. A equação de Young considera que a superfície sólida é lisa, homogênea e é importante que não reaja com o líquido em contacto [24].

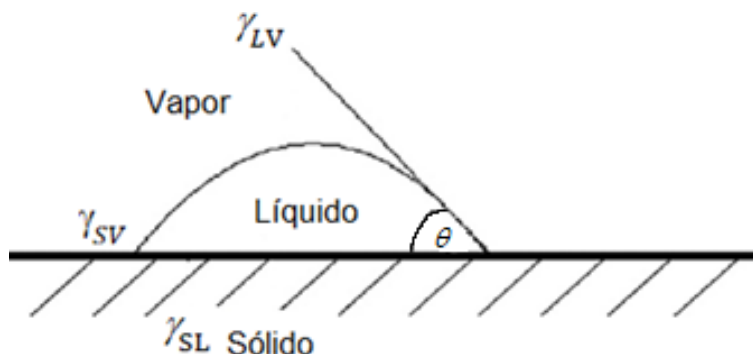


Figura 8- Representação esquemática de uma gota indicando o ângulo de contacto e as energias de superfície γ_{SV} , γ_{LV} e γ_{SL} , numa superfície sólida [20].

Na figura 9 estão representados os diferentes comportamentos da gota, tendo em conta o ângulo de contacto θ .

A molhabilidade perfeita da superfície é obtida quando não existem falhas na interface. Para uma boa adesão, o adesivo e/ou o aderente devem estar em contacto, ou seja, as falhas superficiais devem ser minimizadas ou eliminadas. O contacto ocorre quando o material aderente se espalha espontaneamente sobre a superfície, para maximizar o contacto superficial e minimizar o contacto com outras fases [22].

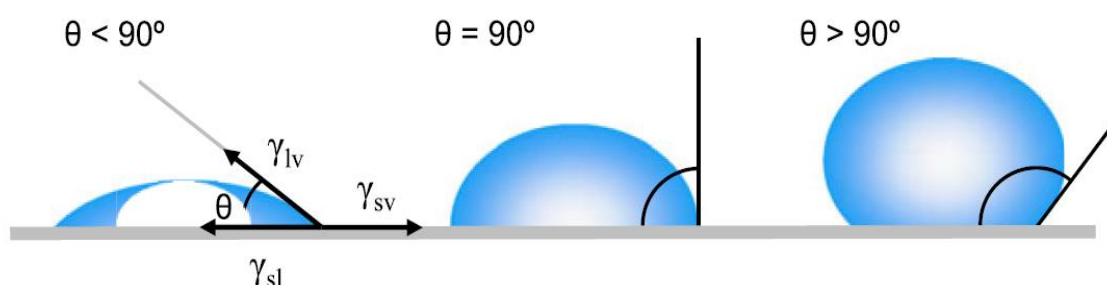


Figura 9- Ilustração dos ângulos de contacto formados por gotas líquidas sobre uma superfície homogênea e lisa [25].



Um ângulo de contacto inferior a 90° indica que o sólido é molhado pelo líquido (maior energia superficial). Se θ for superior a 90° significa que o líquido não se espalha na superfície (menor energia de superfície). À medida que a molhabilidade aumenta, o θ diminui. Para uma molhabilidade completa, $\theta = 0$ [22].

A energia livre de superfície pode ser determinada através do modelo de Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK).

Fowkes dividiu a energia livre de superfície em duas partes, componentes de dispersão e polar:

$$\gamma_a = \gamma_a^D + \gamma_a^P \quad (\text{Equação 2})$$

Onde γ_a^D é a componente dispersiva e γ_a^P é a componente polar.

Fowkes propôs que a média geométrica das componentes de forças de dispersão eram uma previsão adequada das energias de interação na interface causadas pelas forças de dispersão.

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2(\gamma_S^D \gamma_L^D)^{1/2} \quad (\text{Equação 3})$$

Owens, Wendt, Rabel e Kaelbl (OWRK) continuaram o trabalho desenvolvido por Fowkes. No entanto, consideraram que a energia livre de superfície pode ser calculada através da combinação das componentes polares e dispersivas ficando a expressão com a seguinte forma:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2(\gamma_{SV}^D \gamma_{LV}^D)^{1/2} - 2(\gamma_{SV}^P \gamma_{LV}^P)^{1/2} \quad (\text{Equação 4})$$

Ao combinar as equações 1 e 4 obtém-se a equação:

$$\frac{1+\cos\theta}{2} \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_{LV}^D}} = \sqrt{\gamma_{LV}^P} \times \sqrt{\frac{\gamma_{LV}^P}{\gamma_{LV}^D}} \times \sqrt{\gamma_{SV}^D} \quad (\text{Equação 5})$$

Através da equação 5 é possível determinar a energia livre de superfície do sólido utilizando pelo menos dois líquidos e conhecendo à partida as respetivas tensões superficiais e componentes polar e dispersiva (tabela 2) [20].



Tabela 2- Tensão superficial e respetivas componentes polar e dispersiva dos líquidos utilizados para calcular a energia de superfície [26, 27].

Líquido	Tensão superficial, γ_L (mJ/m ²)	Componente polar γ_L^P (mJ/m ²)	Componente dispersiva γ_L^D (mJ/m ²)
Água	72,8	51,0	21,8
Formamida	58,0	20,4	37,6
Diiodometano	50,8	2,3	48,5

1.6. EXTRUSÃO

O PVC é um dos termoplásticos mais utilizados comercialmente e pode ser aplicado numa vasta área de aplicações. É conhecido por ser de baixo custo, o que permite uma utilização mais diversificada [13]. O PVC pode ser processado por calandragem, moldação por sopro, injeção, compressão, termoformação e extrusão, sendo este último o processo utilizado na Heliflex e o qual será explicado com mais detalhe.

A extrusão é um processo contínuo, durante o qual ocorre a transformação do polímero sólido para o estado viscoso, que é forçado a passar através de um orifício (fieira) de secção transversal desejada e, posteriormente, é arrefecido. Este processo é utilizado na produção de tubos, mangueiras, chapas, revestimentos de cabos elétricos e perfis [28]. Historicamente, o PVC foi dos primeiros materiais a ser processado por extrusão. Cerca de 1/3 de todos os materiais de PVC são modificados através deste processo [29]. Daqui em diante, quando há referência a materiais de PVC ou apenas PVC, refere-se à mistura do polímero base (PVC) com os aditivos.

As extrusoras podem ser de duplo-fuso ou de mono-fuso. No processo convencional de extrusão para a produção de mangueiras de jardim, figura 10, a extrusora é de mono-fuso.

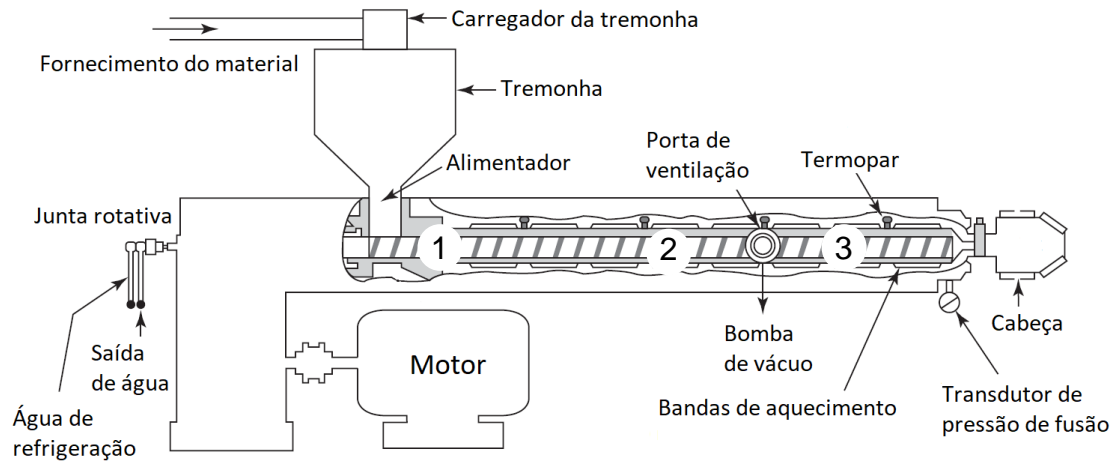


Figura 10- Extrusora de mono-fuso utilizada para a produção de mangueiras de jardim [3].
Legenda da figura: 1- zona de alimentação, 2: zona de compressão; 3: zona de medição.

O material granulado é introduzido através da tremonha de alimentação, num cilindro aquecido por resistências elétricas (bandas de aquecimento), onde se encontra o fuso rotativo. Aqui, as forças de fricção atuam no material.

Nesta fase, o material passa por três zonas diferentes ao longo do fuso: alimentação, compressão e medição, figura 11 .

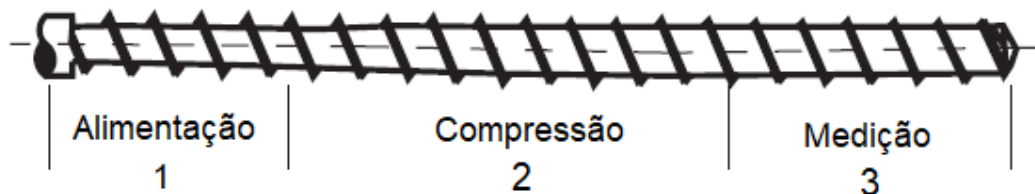


Figura 11- Representação do mono-fuso e das três diferentes zonas ao longo do fuso: alimentação, compressão e medição [10]

Na zona de alimentação (1), próxima do alimentador, a mistura é transportada ainda no estado sólido e o fuso possui ranhuras profundas que aquecem o material e o transportam para a próxima zona. Entre o final da zona de alimentação e início da zona de compressão, a temperatura encontra-se próxima da T_g do material, passando do estado rígido para o estado viscoso. Na zona de compressão (2), existe uma diminuição progressiva nas ranhuras do fuso, comprimindo o material contra as paredes do cilindro. Na zona de medição (3), as ranhuras do fuso são praticamente nulas, resultando uma mistura eficiente do material. O material é transportado para a cabeça, onde se encontra a fieira. O



comprimento relativo do fuso tem uma razão de L/D , sendo L o comprimento axial do parafuso e D o diâmetro nominal deste. O valor da velocidade de rotação depende de diversas variáveis, nomeadamente, o comprimento e diâmetro da cabeça e do fuso, do tipo de fuso e temperaturas.

Durante o processo de transformação do polímero, as condições a que o PVC é submetido são controladas para que não haja degradação nem perda de propriedades no produto final. Uma vez que o material apresenta alguma resistência a fluir, é necessário exercer pressão para forçar o material a sair através da fieira. Essa pressão é determinada tendo em conta a T_g , a taxa de fluxo e as propriedades reológicas do PVC. À medida que o PVC sai da fieira, a sua forma corresponderá praticamente igual à do produto final, neste caso, à mangueira de jardim, com perfil tubular.

O material, ao sair dos orifícios da fieira, encontra-se extremamente quente (cerca de 170-180 °C) e flexível. Neste estado, o material quente é arrefecido e ganha a precisão dimensional. No caso da produção de mangueiras de jardim, o controlo dimensional do diâmetro externo é feito através de ar comprimido que é insuflado para dentro do perfil formado, sendo a sua forma mantida pelo arrefecimento, por água fria, logo à saída do material pela fieira. O ar comprimido é injetado num canal existente na cabeça cuja saída se encontra no centro do perfil tubular da fieira, próprio para formação da mangueira de jardim (neste caso da primeira camada da mangueira: a camada interior) [30].

1.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Para o desenvolvimento deste trabalho, as técnicas de caracterização utilizadas para caracterizar o material em estudo são descritas de seguida.

1.7.1. Dureza

A dureza das amostras foi obtida através de um durómetro *Shore A hardness*, segundo a Norma ISO 868. Um indentador é forçado na amostra sob condições específicas, penetrando no material de forma a conseguir calcular a dureza. O resultado é influenciado pela forma do indentado, a força aplicada e a duração do teste.

1.7.2. Medição da adesão

A adesão adequada entre os vários componentes de uma mangueira é essencial para se obter um produto final satisfatório. Para a medição da adesão, entre as camadas das amostras de mangueira de jardim, foi utilizado um equipamento universal de ensaios mecânicos com dinamómetro inercial. Este teste foi realizado segundo a Norma ISO 8033:2006.

1.7.3. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

Um calorímetro diferencial de varrimento (DSC) mede o fluxo de calor que ocorre numa amostra quando esta é aquecida, arrefecida ou mantida a uma temperatura constante. Esta é das técnicas mais utilizadas para estudar o comportamento térmico dos polímeros. Com esta técnica consegue-se detetar os fenómenos endotérmicos e exotérmicos, medir as áreas dos picos, relacionados com as entalpias de transição de fase e reação, determinar as temperaturas que caracterizam os picos ou outros efeitos e, ainda, determinar qual a capacidade calorífica específica [31]. Neste trabalho, esta técnica foi utilizada para medir a T_g do material. Normalmente, a T_g pode ser identificada pela mudança de declive da curva de aquecimento da linha de base representada no gráfico da figura 12, correspondente ao aumento da capacidade calorífica.

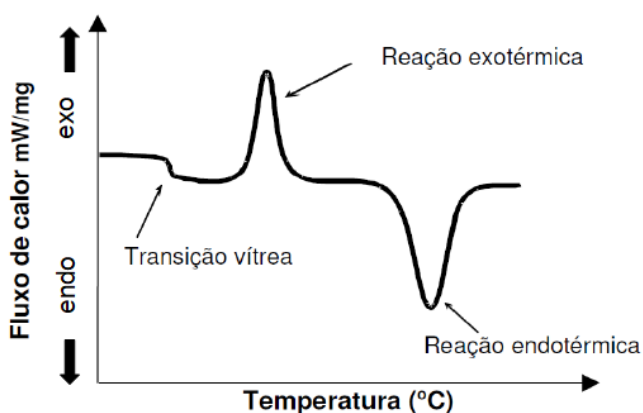


Figura 12- Variação do fluxo de calor (mW/mg) com o aumento da temperatura (°C). Curvas típicas de uma transição vítrea e dos picos das reações exotérmicas e endotérmicas [Adaptado de 32].



1.7.4. Índice de fluidez em massa (MFR)

Segundo a Norma ISO 1133-1:2011, a definição de índice de fluidez em massa (MFR, também conhecido como MFI) é a velocidade de extrusão de um polímero fundido, numa fieira de comprimento e diâmetro especificados, sob determinadas condições de temperatura e de força do êmbolo, no cilindro de um plastómetro de extrusão, expressa em unidades de massa extrudida por intervalo de tempo especificado. O MFR é expresso em gramas por 10 minutos [33].

Os fatores que afetam o MFR são:

- Temperatura: o MFR aumenta com o aumento da temperatura – maior mobilidade molecular, sendo o escoamento mais fácil;
- Peso: quanto maior for o peso aplicado, maior é o MFR;
- Massa molecular: a viscosidade aumenta com o aumento do peso molecular e o MFR diminui.

O MFR é inversamente proporcional à viscosidade. Os materiais com maior viscosidade apresentam uma maior resistência a fluir. Portanto, polímeros com maior peso molecular apresentam valores mais baixos de MFR, e polímeros de baixo peso molecular apresentam maior MFR.

Normalmente, polímeros com MFR mais elevados ($\text{MFR} > 3 \text{ g/10min}$) são utilizados para o processo de injeção, pois um material mais fluido consegue preencher com mais facilidade todas as cavidades do molde.

No caso da extrusão é preferível trabalhar com um MFR mais baixo ($\text{MFR} < 3 \text{ g/10min}$), visto ser mais fácil controlar o processo de fabrico, pois trata-se de um processo contínuo [34].

1.7.5. Medição de ângulos de contacto

A medição de ângulos de contacto, através do método da gota séssil, é uma técnica usada para estudar a molhabilidade da superfície, permitindo determinar a energia de superfície de diferentes sólidos.



Em geral, dois líquidos, um polar e outro apolar, são distribuídos, separadamente, na superfície da amostra formando um ângulo. Este é obtido através da gota do líquido com a superfície da amostra em análise. Um menor ângulo de contacto indica que a amostra é mais hidrofílica com uma maior energia superficial, se o líquido for a água. Como a energia de superfície e a molhabilidade estão relacionadas com a adesão, obtém-se uma medida indireta da adesão [20].

1.7.6. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR-ATR é um tipo de espectroscopia de absorção. É uma técnica simples e altamente sensível para distinguir as bandas de vibração [35]. Um feixe de radiação incide na amostra e é refletido, estando o ângulo de incidência relacionado com o feixe incidente. Este feixe penetra na amostra e como cada ligação química possui uma absorção específica, sendo isto uma característica única de cada amostra, o feixe irá perder energia no comprimento de onda em que o material a absorver. Este fenómeno permite criar um espectro de infravermelho. Através dele é possível obter informação sobre a composição química e geometria das moléculas [36].

1.7.7. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

Esta técnica baseia-se na incidência de um feixe de eletrões na superfície da amostra, sendo a dispersão de eletrões usada para obter uma imagem da topografia da superfície da amostra. Esta técnica permite gerar uma imagem com uma resolução na escala dos nanómetros, fornecendo informações sobre a morfologia, topologia e porosidade da superfície dos materiais [20].



CAPÍTULO 2

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para estudar a influência dos aditivos usados nas diferentes formulações de PVC flexível utilizadas nas mangueiras de jardim fabricadas na Heliflex, foram produzidas 4 mangueiras de jardim, em que 3 das formulações foram obtidas através da variação das quantidades dos diferentes aditivos, a partir da formulação de referência da mangueira de jardim (padrão), denominada por formulação 1. Nas formulações 2, 3 e 4 foram variadas as quantidades de plasticizante, carga e estabilizante, respetivamente, figura 13.

Como referido, neste estudo, foi feita a comparação de algumas propriedades entre provetes realizados a partir de uma mistura feita na misturadora industrial (350 Kg) com outra na misturadora que se encontra no laboratório da empresa (4 Kg).

É importante referir que para o estudo em questão a formulação da camada interior da mangueira de jardim se manteve constante, alterando-se apenas a formulação da cobertura (camada exterior).

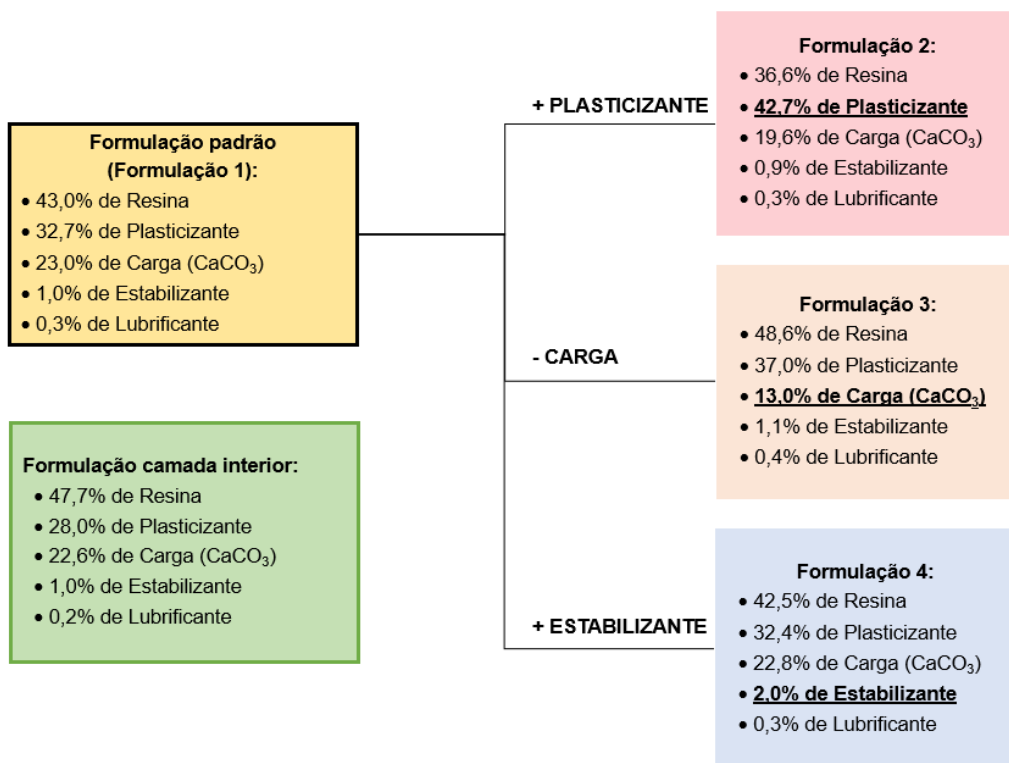


Figura 13- Formulações em estudo: constituintes e respetivas concentrações de cada componente em cada formulação.



A mistura das formulações industriais foi feita nas misturadoras, *Werner & Pfleiderer*, da empresa. O processo de mistura das matérias-primas, conforme demonstrado na figura 14, inicia-se nos respetivos silos. No software usado para o efeito foi introduzida a respetiva quantidade de cada componente e, automaticamente, as matérias-primas foram transportadas por sucção e pesadas numa balança. De seguida, cada matéria-prima é levada para um silo diferente, exceto no caso do silo da resina de PVC, onde também são adicionados os microaditivos. Neste caso, primeiro adiciona-se metade da resina necessária, de seguida os microaditivos e, por fim, a restante quantidade de resina, para que as pequenas concentrações de micro aditivos fiquem bem misturados.

Na misturadora, introduziu-se os sólidos (resina + micro aditivos e CaCO_3). A mistura foi feita a uma velocidade elevada até atingir a temperatura de 90°C . A esta temperatura os poros da resina encontram-se totalmente abertos, devido à evaporação de solventes residuais, sendo a incorporação dos líquidos mais eficiente. Atingida esta temperatura, diminuiu-se a velocidade e adicionou-se lentamente o líquido (plasticizante) para que não houvesse formação de grânulos e o processo de mistura continua até atingir os 115°C , com o aumento gradual da velocidade. Concluída a mistura incolor, esta foi descarregada para o arrefecedor, onde permaneceu até atingir a temperatura de 50°C . Ao sair do arrefecedor foi transportada para uma extrusora (que funciona como uma granuladora), onde é feita a incorporação do corante na mistura.

A mistura, com corante, é aquecida e fundida ao longo do mono-fuso da extrusora. Seguidamente, é extrudida em forma de “esparguete” e imediatamente cortada, ganhando então a forma de grânulos. Estes são arrefecidos, peneirados e reencaminhados para um silo de armazenamento até serem utilizados para o fabrico das mangueiras de jardim.

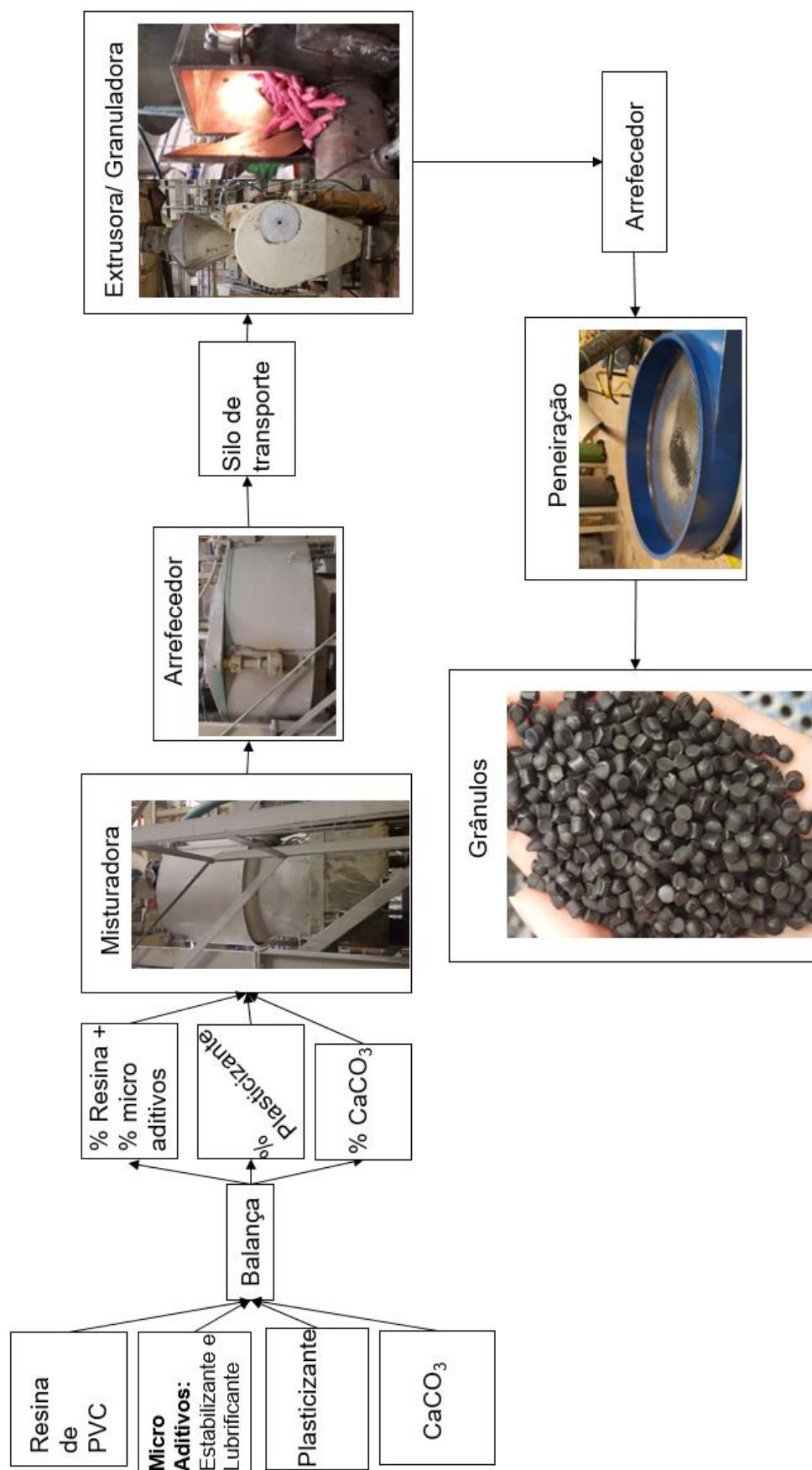


Figura 14- Esquema do processo de obtenção dos grânulos de PVC flexível.



Para a mistura laboratorial foi pesado cada material, de acordo com as composições indicadas na figura 13. De seguida, colocaram-se os materiais sólidos dentro da misturadora e fez-se a mistura com a velocidade máxima de rotação das pás. Quando a temperatura, no interior da misturadora, atingiu 75-80°C, diminuiu-se a velocidade de rotação das pás e adicionou-se o aditivo líquido (plasticizante) lentamente, para que não houvesse aglomeração de material, o que seria difícil de separar. Foi retomada a velocidade máxima, aguardando até que a temperatura da misturadora atingisse os 120°C, altura em que é descarregada para o arrefecedor. Depois de arrefecida até aos 30°C, retirou-se para um recipiente e guardada à temperatura ambiente durante 24 horas.

2.1. Extrusão

Numa linha de produção da empresa, produziram-se os provetes em forma de mangueira, para cada uma das 4 formulações com mistura realizada à escala industrial. Mantiveram-se constantes as condições da extrusora 75-25D *Periplast* ao extrudir as 4 formulações com o objetivo de haver uma comparação direta entre elas.

A linha de fabrico (figura 15) é composta por duas extrusoras, sendo a extrusora 1 o equipamento que forma a camada interior e a extrusora 2 responsável pela formação da cobertura da mangueira.

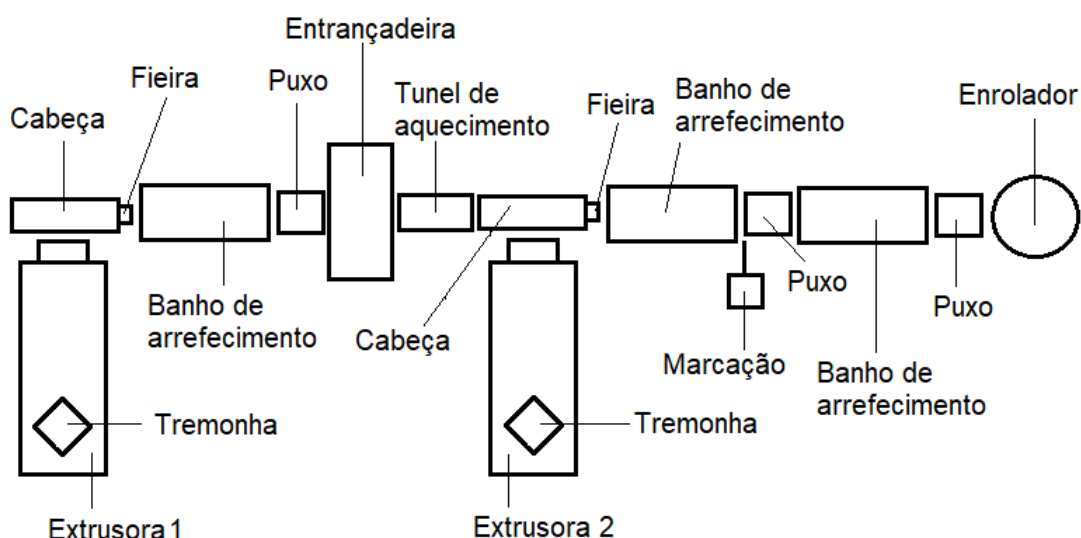


Figura 15- Linha de fabrico da empresa Heliflex para a obtenção de uma mangueira de jardim.



O processo de fabrico dos provetes de mangueira de jardim, iniciou-se na tremonha da extrusora 1, com a introdução do PVC flexível, em grânulos, correspondente à formulação da camada interior. De seguida, este material entrou no cilindro aquecido e foi levado até à cabeça através de um mono-fuso rotativo. Ao sair da fieira (figura 16A), a camada interior da mangueira de jardim foi imediatamente arrefecida num banho de arrefecimento por água fria e puxada para a entrançadeira. Ao sair deste equipamento, a mangueira é composta pela camada interior e por uma camada de fios colocados de forma cruzada (figura 16B). Depois, a mangueira entrou num túnel de aquecimento, com o objetivo de aquecer por convecção forçada a camada interior. Assim, ao receber a cobertura, através da passagem na extrusora 2, houve uma melhor ligação entre as duas camadas.

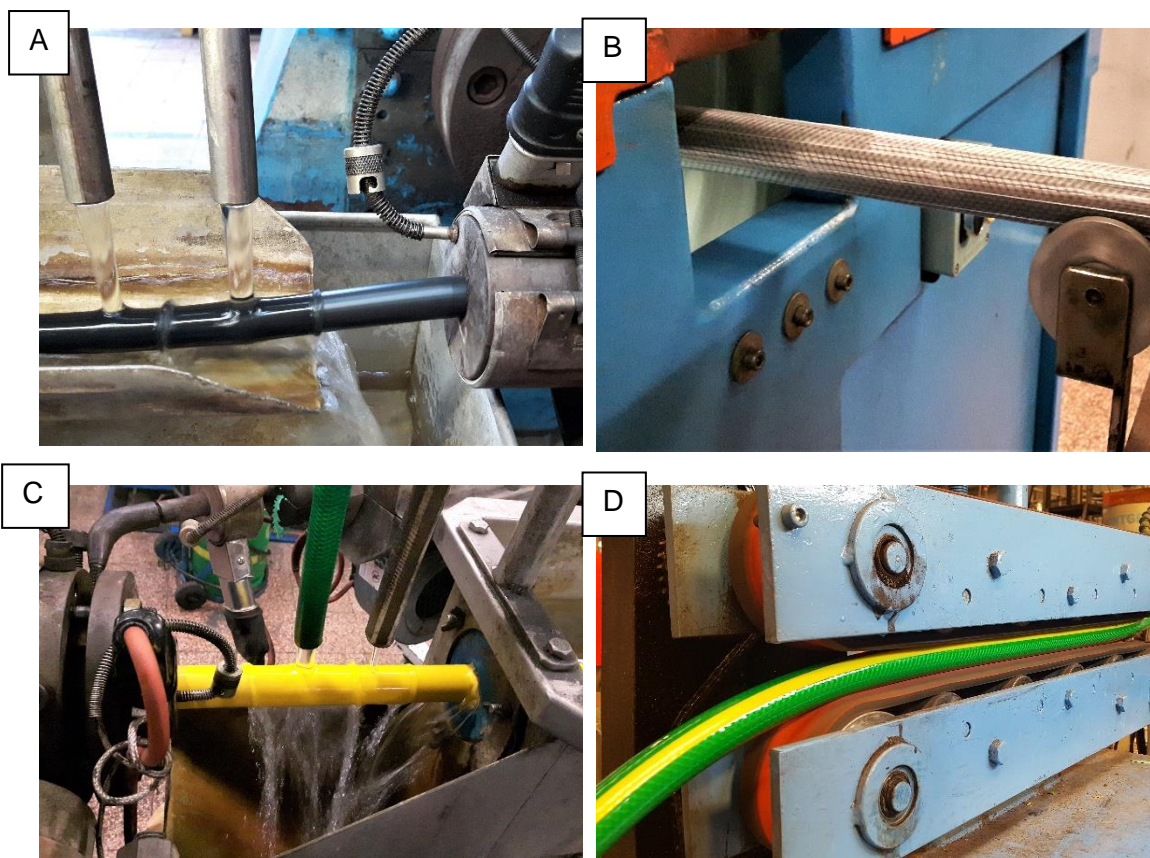


Figura 16- Representação de várias etapas do processo de extrusão. A) Saída da camada interior da fieira sendo imediatamente arrefecida; B) Camada interior com uma camada de fio; C) Cobertura a sair da fieira e a ser imediatamente arrefecida; D) Produto final: mangueira de jardim.

Ao sair da fieira (figura 16C) a mangueira foi, novamente, arrefecida num banho de água fria. De seguida, continuou a ser puxada para um banho de



arrefecimento, mas neste caso a mangueira foi totalmente mergulhada em água. Através do 3º equipamento de puxo, a mangueira foi levada para o enrolador (figura 16D) onde foi enrolada, terminando assim a linha de fabrico.

Na tabela 3 apresenta-se as temperaturas de processamento que foram utilizadas para o fabrico das mangueiras de jardim. É importante referir que estas são as temperaturas médias usadas na produção dos provetes com um intervalo de $\pm 10^{\circ}\text{C}$.

Tabela 3- Temperaturas de processamento utilizadas nas extrusoras industriais durante o fabrico das mangueiras de jardim (provetes em estudo).

	Interior / °C	Cobertura / °C
Zona 1	169	169
Zona 2	155	175
Zona 3	157	177
Zona 4	157	188
Zona 5	-	188
Zona A	152	185
Zona B	157	187
Zona C	150	187

As características das amostras de mangueira de jardim obtidas estão apresentadas na tabela 4. A velocidade de produção foi de 492 m/h e o passo do fio (figura 17) foi de 48,56 mm. Para obter este valor divide-se o número de fios que se encontram na entrançadeira por 2. Neste caso, na entrançadeira encontravam-se 24 fios e mediu-se a distância entre 13 interações de fio, sendo esta a distância equivalente a uma volta completa do mesmo fio.

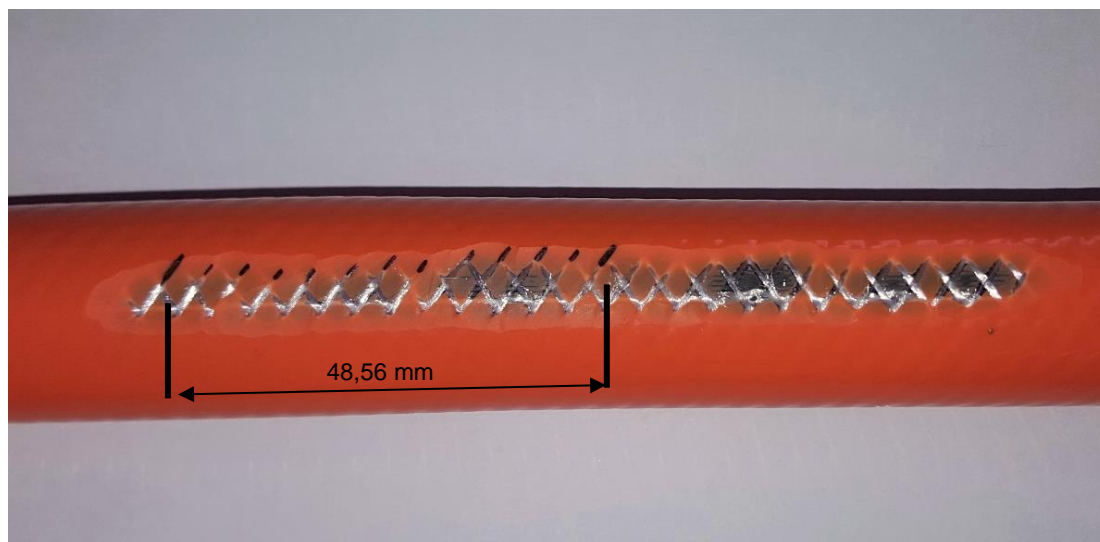


Figura 17- Distância entre 13 interações do fio, correspondentes a uma volta completa do mesmo, sendo desta forma obtido o passo do fio.

Tabela 4- Características das amostras de mangueira de jardim em estudo: peso, diâmetro e espessura.

	Formulação 1	Formulação 2	Formulação 3	Formulação 4
Peso / kg	0,260	0,269	0,252	0,272
D_{int} / mm	19,2	19,3	19,4	19,3
D_{ext} / mm	24,8	24,7	24,3 – 24,8	24,4 – 24,5
e_{total} / mm	2,7 - 2,8	3,2	2,7 – 2,8	3,2
e_{cobertura} /mm	1,15 - 1,25	1,0-1,4	1,0 – 1,3	1,0 – 1,4

Com o intuito de fazer medições dos ângulos de contacto, da T_g e dureza, e de se caracterizar o material quanto à morfologia e topologia da superfície, à composição química e à interface, foram feitos provetes em forma de fita das diferentes formulações utilizando uma extrusora laboratorial, *Tecnocanto 10D*.

As temperaturas de processamento na extrusora laboratorial para o fabrico das fitas encontram-se na tabela 5. As temperaturas de processamento foram todas iguais, à exceção das temperaturas das formulações com mais plasticizante, visto só ser possível a produção da fita com uma temperatura inferior, sendo estas formulações demasiado plasticizadas/fluidas.



Tabela 5- Temperaturas de processamento utilizadas na extrusora laboratorial no fabrico das fitas.

	Formulações plasticizadas / °C	Restantes formulações / °C
Zona 1	132	145
Zona 2	127	146
Zona 3	120	150

Para distinção das formulações cujas misturas foram feitas em misturadoras de escalas diferentes, foram utilizadas diferentes denominações conforme apresentadas na tabela 6.

Tabela 6- Denominações dos provetes conforme a sua composição e tipo de mistura.

	Mistura industrial	Mistura laboratorial
F1- Padrão	I1- Padrão	L1- Padrão
F2- Mais plasticizante	I2- Mais plasticizante	L2- Mais plasticizante
F3- Menos carga	I3- Menos carga	L3- Menos carga
F4- Mais estabilizante	I4- Mais estabilizante	L4- Mais estabilizante

Os provetes apresentados nas figuras 18 e 19 foram obtidos em forma de fita com uma largura e espessura de aproximadamente 20 mm e 2 mm, respetivamente. A diferença de cor deve-se ao facto de, no caso dos provetes industriais, ter sido incorporado corante na sua formulação. Na mistura laboratorial não se adicionou o corante às formulações.



Figura 18- Provetes das formulações em forma de fita cuja mistura foi realizada à escala industrial. I1- Padrão; I2- Mais plasticizante; I3- Menos carga; I4- Mais estabilizante.



Figura 19- Provete das formulações em forma de fita com mistura laboratorial. L1- Padrão; L2- Mais plasticizante; L3- Menos carga; L4- Mais estabilizante.

2.2. Densidade

Após a obtenção das diferentes formulações, foi calculada a densidade dos grânulos utilizados no fabrico das amostras das mangueiras de jardim através de um método interno, utilizado na empresa Heliflex para comparação de materiais. Começou-se por pesar $\pm 2,000$ g ao ar. Seguidamente, colocou-se o respetivo material pesado dentro de água destilada (não sendo utilizado um volume específico de água) e, através da equação 6, determinou-se a densidade. Este



ensaio foi realizado no laboratório de Controlo de Qualidade da empresa, utilizando a balança *Sortorius analytic* $\pm 0,0001$ g.

$$\rho = \frac{m_{\text{provete ao ar}} \times \rho_{\text{água}, 23^{\circ}\text{C}}}{m_{\text{provete ao ar}} - m_{\text{provete em água}}} \quad (\text{Equação 6})$$

Sendo que $m_{\text{provete ao ar}}$ corresponde à massa dos grânulos no ar utilizados no ensaio, $\rho_{\text{água}, 23^{\circ}\text{C}}$ corresponde à densidade da água a uma temperatura de 23°C , ou seja, $0,9976$ kg/L e por fim $m_{\text{provete em água}}$ corresponde à massa dos mesmos grânulos, em água. Neste ensaio realizou-se 3 repetições utilizando grânulos, da mesma formulação, diferentes.

2.3. Dureza

O cálculo da dureza dos provetes de ambas as misturas foi feito no laboratório de Controlo de Qualidade da empresa de acordo com a Norma ISO 868:2003 e no equipamento *Bareiss DIN 53505*.

Para a realização deste ensaio, o provete deve ter pelo menos 4 mm de espessura. Para isso, utilizou-se duas camadas de fita para obter 4 mm de espessura. Colocou-se o provete numa superfície plana e horizontal (figura 20) e aplicou-se o indentador no provete. Após 15 segundos, retirou-se o valor da dureza que indicava no durómetro. Repetiu-se este ensaio 5 vezes em diferentes posições do provete e calculou-se a média da dureza para cada provete.



Figura 20- Ensaio de dureza.

2.4. Adesão

Para realizar o ensaio da adesão, prepararam-se as amostras de mangueira de jardim de acordo com a Norma ISO 8033:2006. Cortou-se a mangueira em duas metades longitudinais de 160 mm de comprimento e, em cada metade, foram feitos dois cortes paralelos ao eixo da peça de teste, com 10 mm de largura, com o cuidado necessário de forma a não cortar os fios em nenhuma das metades, como mostra a figura 21. Estas ficaram em repouso durante 24 horas, segundo o que era dito na norma.

Os valores da adesão da cobertura e da camada interior foram obtidos através dos cortes exterior e interior, respetivamente.

A amostra foi colocada no equipamento universal de testes mecânicos, *LLOYD Instruments LR5K Plus* que se encontra no laboratório de Controlo de Qualidade da empresa. A extremidade separada da amostra foi colocada nas garras da máquina (figura 22) e ajustada para que a tensão fosse uniforme em toda a amostra.



Figura 21- Amostras de mangueira utilizadas para o ensaio de adesão: A) metade da mangueira com o corte exterior - cobertura. B) metade da mangueira com o corte interior – camada interior.



Figura 22- Representação do ensaio de adesão.



A velocidade de deslocamento do puxo foi de 50 mm/min. O ensaio foi iniciado e a força foi registada num período de tempo até que o comprimento de separação fosse de 100 mm. O gráfico obtido mostrou as variações da força com que as camadas se separaram. Através dos gráficos obtidos foram analisados os picos e, de acordo com a norma ISO 6133, determinou-se o pico correspondente à mediana. O valor da força obtido na mediana foi dividido pela largura do corte, e o resultado desta divisão foi o valor da força de adesão, expressa em kN/m.

2.5. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

O ensaio de DSC permitiu determinar qual a T_g de cada formulação de ambas as misturas. Este ensaio foi realizado no Departamento de Química da Universidade de Aveiro num equipamento *DSC – 50 SHIMADZU*.

Esta técnica permite medir o fluxo de calor entre a amostra em análise e a amostra de referência inerte. Neste trabalho as amostras foram mantidas em atmosfera de azoto. Deste modo, preveniu-se possíveis degradações térmicas e assegurou-se a estabilidade das amostras durante a realização dos ensaios.

As amostras do material (pequenos pedaços dos provetes em forma de fita) em estudo e a amostra de referência foram colocadas em duas células de medição distintas inseridas no bloco calorimétrico e aquecidas/arrefecidas por uma fonte térmica. Iniciou-se o ensaio a uma taxa de aquecimento de 5°C/min até 150°C, seguida de uma taxa de arrefecimento de 5°C/min até aos 25°C. O segundo aquecimento foi feito a uma taxa de aquecimento de 5°C/min até 150°C e, finalmente, arrefeceu-se com uma taxa de arrefecimento igual à anterior.

2.6. Índice de fluidez em massa (MFR)

O aparelho utilizado para medir o MFR dos grânulos utilizados no fabrico das amostras de mangueira de jardim foi o *Melt flow tester, Ceast* (figura 23A) que se encontra no laboratório de Controlo de Qualidade da empresa. No seu interior a temperatura manteve-se constante durante todo o ensaio. Foram introduzidos, aproximadamente, 5g de material, segundo a quantidade dita na norma ISO 1133-1:2011, no cilindro pré-aquecido. Durante este carregamento, o material foi

comprimido com uma vareta de compressão até haver garantia de isenção de ar no material. Depois deste ser introduzido no equipamento, um pistão de massa de 2,16 kg foi colocado sobre o tubo, exercendo nele uma força constante. Sob estas condições de temperatura e peso, o polímero começou a fluir lentamente e a extrudir através do pequeno orifício no fundo do tubo. Quando essa fluidez passou a ser constante, o polímero extrudido foi removido (cortado à saída do orifício) e desprezado para eliminar possíveis contaminantes. Quando o equipamento atingiu a temperatura desejada, o material começou a ser extrudido (figura 23B) e foi cortado após os 10 minutos. A massa do material extrudido durante o tempo especificado corresponde ao índice de fluidez expresso em gramas por 10 minutos.

Para a medição do MFR utilizou-se uma temperatura de 170°C para as formulações I1, I2, I3 e I4, e 190°C para a formulação da camada interior. Este aumento de temperatura deveu-se ao facto desta última formulação não ser fluida o suficiente a 170°C e, conseqüentemente, não ser possível realizar o ensaio, por esta formulação apresentar menor concentração de plasticizante.



Figura 23- A) Aparelho utilizado para a medição do MFR; B) Saída do material durante o ensaio de MFR.



Alguns fatores foram tidos em conta para não afetar os resultados, tais como o tempo de pré-aquecimento, pois se o cilindro não for aquecido num intervalo de tempo específico, gera-se um gradiente de temperatura ao longo da câmara de teste que causa variações consideráveis na velocidade de fluidez. A humidade também é um fator a ter em consideração, pois pode promover a formação de bolhas no material extrudido e influenciar significativamente o peso do mesmo. A amostra do material deve ser devidamente empacotada no cilindro por aplicação de força suficiente para garantir que se liberte o ar preso entre os grãos do mesmo, uma vez que a presença de ar pode influenciar os resultados do teste. Por fim, deve ter-se em atenção o volume da amostra, isto é, este deve ser mantido constante para que não haja alterações nos resultados.

2.7. Medição de ângulos de contacto

Para a medição de ângulos de contacto das amostras de ambas as misturas utilizou-se o equipamento *Contact Angle system OCA dataphysis* que se encontra no Complexo de Laboratórios Tecnológico da Universidade de Aveiro, usando o método da gota séssil (figura 24) à temperatura ambiente. O ângulo foi obtido através de um sistema de vídeo ligado ao *software* específico, SCA20, que grava a gota a ser “colocada” na superfície.

O solvente utilizado, neste caso a água destilada, foi colocado numa seringa de precisão de 500 μL (modelo DS500/GT). A agulha da seringa foi mantida muito próxima da superfície da amostra. Com a elevação da base, onde se encontra o provete, até à agulha, a gota foi “colocada” na superfície, em vez de “cair”. O volume de cada gota foi de 3 μm , figura 25. Depois da gota formada, selecionou-se a sua linha de base e o equipamento delimitou a gota e calculou o ângulo de contacto através do método de Laplace-Young. Para o cálculo do valor do ângulo de contacto foi feita a média dos valores dos 9 ensaios.

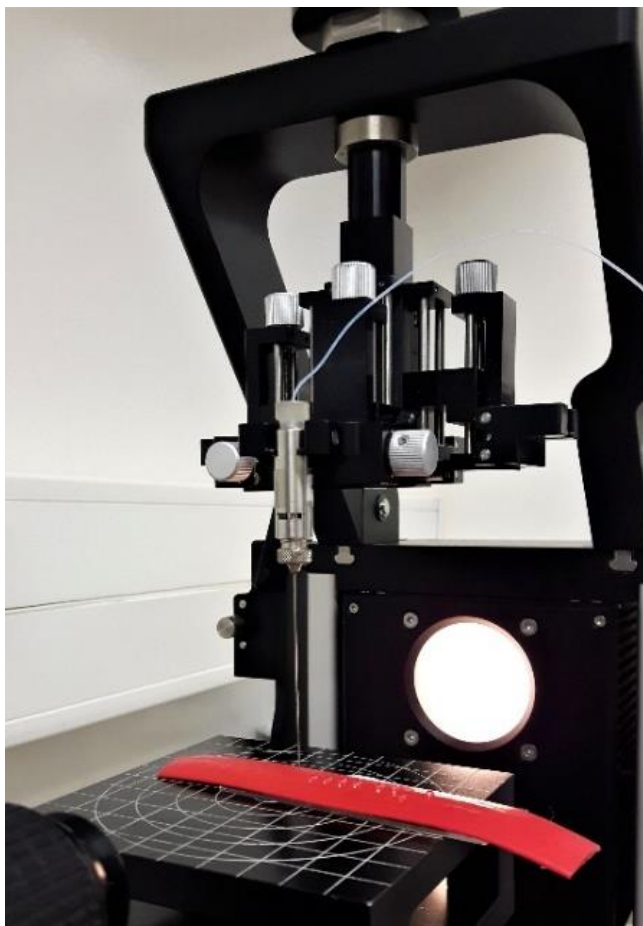


Figura 24- Medição do ângulo de contacto através do método da gota séssil. A gota do solvente foi colocada na superfície do provete. O ângulo de contacto é medido tendo em conta as tensões superficiais entre as fases sólido, líquido e vapor.

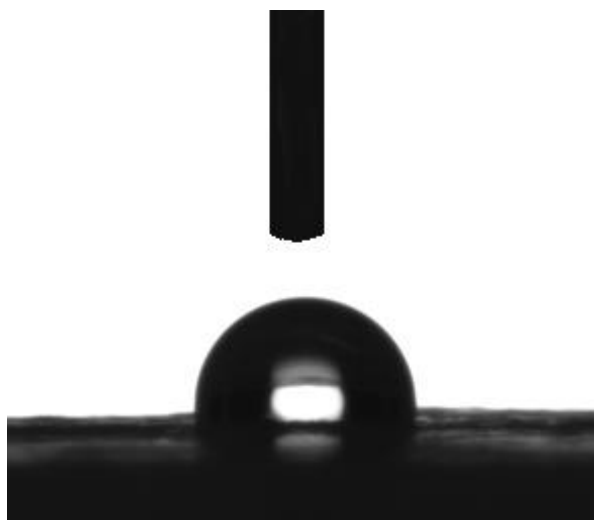


Figura 25- Ilustração da gota de água destilada formada sobre a superfície do provete I1.



Para a medição da energia de superfície são necessários os valores dos ângulos de contacto de 3 solventes, tais como a água destilada, o diiodometado e a formamida.

Neste estudo, fez-se apenas a medição dos ângulos de contacto com a água destilada, uma vez que no caso do diiodometano, o programa não conseguiu delimitar a linha que separa a superfície da gota formada, para ser possível ao programa calcular o ângulo de contacto (figura 26). Este facto pode ter sido influenciado pela porosidade da superfície do PVC que absorveu completamente a gota não sendo possível o cálculo do seu ângulo. Assim, não foi possível obter um valor coerente para o caso em estudo. No caso da formamida, a seringa utilizada para este solvente partiu-se e, visto ser um equipamento muito específico, não foi possível, em tempo útil, adquirir uma nova seringa a tempo da conclusão deste trabalho. Caso tivesse sido possível determinar os ângulos de contacto com os três solventes ter-se-ia utilizado o método de OWRK (secção 1.5.2.1.) para calcular o valor da energia de superfície.

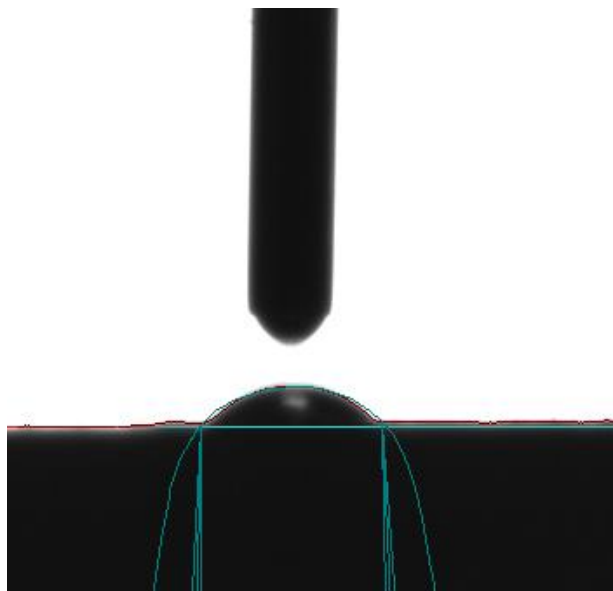


Figura 26- Gota de diiodometano. Erro sistemático do programa ao delimitar a linha de base da gota.

2.8. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Tendo como objetivo a determinação da composição química de cada formulação de ambas as misturas, realizaram-se ensaios de FTIR no equipamento *Bruker Tensor27* que encontra no departamento de Química da Universidade de Aveiro. A amostra foi colocada sobre o cristal, que se encontra no equipamento, e analisada. O gráfico foi construído através do software *OPUS - Spectroscopy Software*. Antes de colocar a amostra sobre o cristal fez-se um *Background single Channel* com o objetivo de “eliminar” contribuição de espécies existentes no meio ambiente, tais como o do dióxido de carbono e do vapor de água, e não haver sobreposição de espectros. De seguida, colocou-se a amostra novamente em cima do cristal e fez-se a análise, conforme indicado na figura 27.

O feixe de infravermelhos (IR) entra em contacto com o cristal do módulo de refletância total atenuada (ATR) e produz múltiplas refletâncias internas que, mais tarde, criam uma onda evanescente que se estende além da superfície do cristal. A amostra, em contacto com a onda evanescente, absorverá a energia da radiação e, conseqüentemente, a onda evanescente será atenuada. O feixe atenuado refletirá para o cristal e, em seguida, sairá da extremidade oposta do cristal sendo direcionado ao detetor no espectro de IR. O detetor regista o feixe IR e é então gerado o espectro de IR [35].

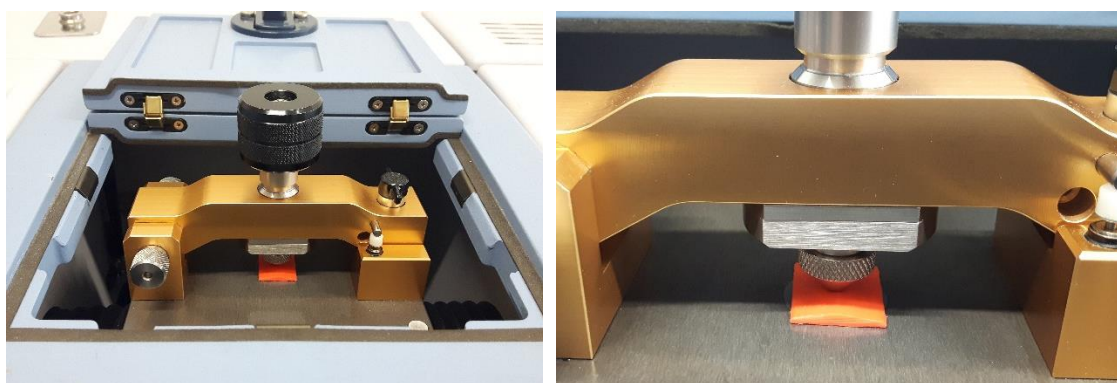


Figura 27- Ensaio de FTIR e a respetiva amostra sobre o cristal que se encontra no equipamento.

2.9. Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)

As amostras das mangueiras de jardim (mistura industrial) foram caracterizadas quanto à sua morfologia recorrendo ao SEM com um aparelho *Hitachi S-4100* e uma energia de feixe de elétrons de 15 kV. Para analisar os provetes e comparar a influência da presença de carga na morfologia foi necessário cortar um pedaço de fita das amostras (em corte) com mistura industrial e de uma amostra sem carga na sua composição, de forma a ser possível observar a sua estrutura interna, e colocar no interior de um suporte (figura 28), para garantir que a amostra ficasse segura. Colou-se na base do molde as respectivas amostras. Preparou-se uma resina epoxídica araldite e mexeu-se lentamente para não haver criação de grumos. Depois da mistura estar completa, verteu-se a resina para o molde e deixou-se secar durante 24 horas. Depois de seca, poliu-se a superfície do suporte com as amostras para que as superfícies destas ficassem expostas para a análise. Por fim, fez-se uma deposição de carbono na superfície do suporte para tornar a superfície condutora para a respetiva análise de SEM.

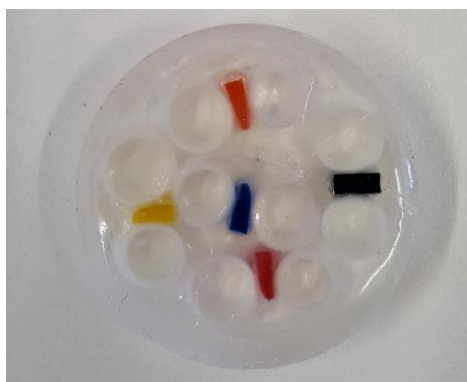


Figura 28- Suporte com as amostras das fitas cuja mistura foi realizada à escala industrial para serem analisadas no SEM.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão abordados os resultados obtidos durante o estágio realizado na Heliflex e ensaios complementares realizados na Universidade de Aveiro. Estes resultados têm como objetivo compreender qual a influência dos aditivos no mecanismo de adesão da dupla camada de PVC numa mangueira de jardim e se a escala de processamento influencia as propriedades da mesma.

Os ensaios de FTIR foram realizados com o objetivo de verificar a composição química de cada formulação em análise através da posição (número de onda) e intensidade dos picos relativos aos aditivos, cuja quantidade foi variada nas formulações.

Na figura 29 encontra-se o espectro de FTIR das formulações padrão (I1) e camada interior com o objetivo de identificar os modos de vibração e comparar a posição e a intensidade dos picos correspondentes aos aditivos em estudo: plasticizante, carga e estabilizante.

É importante referir que a composição do estabilizante não é de todo conhecida, uma vez que os fornecedores só entregam uma ficha de dados de segurança. Nessa ficha, constam os materiais que possam trazer problemas para a saúde e meio ambiente. Sabe-se que o estabilizante é uma mistura baseada em Ca/Zn e, segundo a informação que consta na ficha de dados de segurança, também existem derivados de alquilos do benzeno e ácido carboxílico. No caso do plasticizante, sabe-se que este se trata de derivados de tereftalato.

Com a informação disponível, os modos de vibração do PVC, plasticizante, CaCO_3 e do estabilizante encontram-se na tabela 7 e estão identificados na figura 29. É importante referir que os espectros foram normalizados.

**Tabela 7-** Modos de vibração do PVC, plasticizante, carga e estabilizante [37].

Componente	Descrição da vibração	Número de onda (cm ⁻¹)
PVC	Alongamento C–H	2890
	Deformação CH ₂	1339
	Oscilação angular <i>trans</i> da ligação CH	961
	Alongamento C–Cl	844
	Oscilação angular <i>cis</i> da ligação CH	600
Plasticizante	Alongamento C–H	2890 e 3100
	Alongamento C=O	1700
	Alongamento das ligações C–O do grupo carboxílico	1240
	Deformação angular no plano do anel aromático das ligações C–H	1100 e 1020
	Deformação angular fora do plano do anel aromático das ligações C–H	730
CaCO ₃	Alongamento assimétrico O–C–O	1408
	Alongamento fora do plano de O–C–O	870
	Alongamento no plano de O–C–O	712
Estabilizante	Alongamento C-H aromáticas	3100
	Ligações C-H em grupos alquilos	2917
	Alongamento C=O	1700
	Alongamento C–C aromáticas	1542
	Deformação angular fora do plano do anel aromático das ligações C–H	730

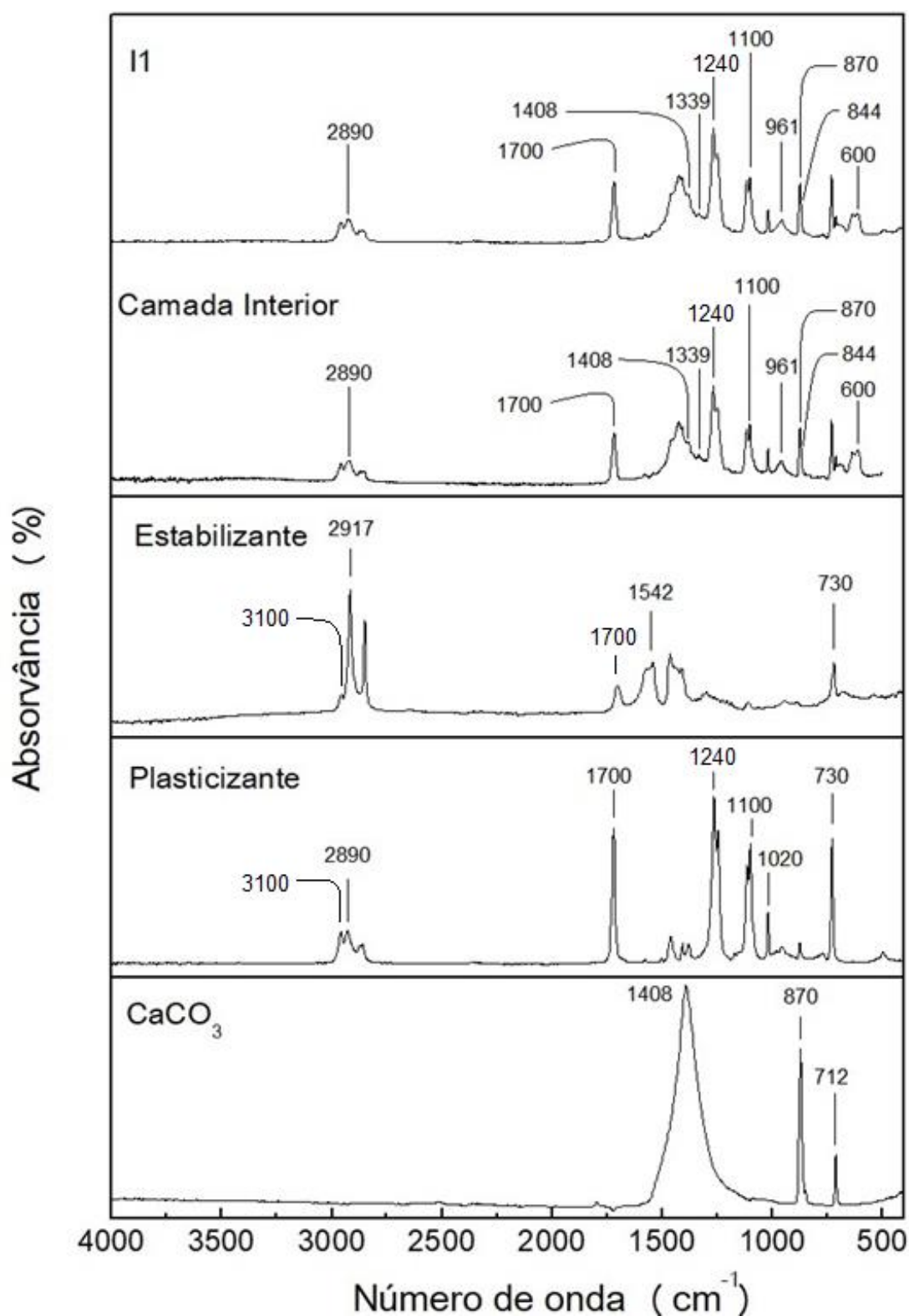


Figura 29- Espetro de FTIR – identificação dos picos e modos de vibração correspondentes ao PVC e aos aditivos cuja concentração foi alterada (carga, plasticizante e estabilizante) nas formulações I1 e camada interior.

Na figura 29 é possível observar a posição e a intensidade dos respectivos picos do PVC e de cada aditivo. Em relação aos picos do PVC, no espectro das



formulações I1 e da camada interior foi possível observar o pico com número de onda 2890 cm^{-1} correspondente ao alongamento de C–H. O pico 1339 cm^{-1} corresponde à deformação CH_2 . O pico observado a 961 cm^{-1} corresponde à oscilação angular *trans* da ligação C–H. A 844 cm^{-1} o pico que ocorre corresponde ao alongamento da ligação C–Cl e por fim, o pico 600 cm^{-1} corresponde à oscilação angular *cis* da ligação C–H.

No espectro do plasticizante encontram-se os picos, 3100 e 2890 correspondentes às ligações C–H e 1700 cm^{-1} corresponde ao número de onda da ligação C=O. O número de onda 1240 cm^{-1} corresponde ao alongamento das ligações C–O de grupos carboxílicos. Os picos, a 1100 e 1020 cm^{-1} correspondem à deformação angular no plano do anel aromático das ligações C–H. Por último, a ligação com número de onda 730 cm^{-1} corresponde à deformação angular fora do plano do anel aromático das ligações C–H.

No caso do espectro do CaCO_3 , o pico com número de onda de 712 cm^{-1} corresponde a uma deformação angular no plano das ligações O–C–O. O pico, 870 cm^{-1} , corresponde a uma deformação angular fora do plano das ligações O–C–O. E por fim, o número de onda 1408 cm^{-1} corresponde ao alongamento assimétrico das ligações O–C–O.

Relativamente ao estabilizante. Os números de onda 3100 e 2917 , e 1542 cm^{-1} correspondem aos alongamentos das ligações C–H do anel aromático, C–H em grupos alquilos e C–C dos anéis aromáticos, respetivamente. O pico 1700 cm^{-1} corresponde ao pico de alongamento da ligação C=O e o pico 730 cm^{-1} corresponde à deformação angular fora do plano do anel aromático das ligações C–H.

Observou-se uma diminuição da intensidade dos picos do plasticizante, cujos números de onda são 1700 , 1240 e 1100 cm^{-1} , na camada interior, quando comparados com os da I1. Isto explica-se pela diminuição de 4% da quantidade de plasticizante na camada interior.

Na figura 30 está representado o gráfico comparativo de FTIR das formulações, cujas misturas foram feitas em ambiente industrial e os respetivos aditivos (carga + plasticizante + estabilizante). Na formulação I2 foi observado



um aumento das intensidades dos picos correspondentes àqueles de maior intensidade do plasticizante, nomeadamente os picos com números de onda 1700, 1240 e 1100 cm^{-1} . Este facto era de esperar, visto que foi a formulação com mais quantidade de plasticizante. Constatou-se uma diminuição da intensidade do pico da carga, 870 cm^{-1} na I3 quando comparada com a I1, visto que a quantidade de carga passou de 23% para 13%, sendo esta a formulação com menos quantidade de carga. Relativamente aos picos do estabilizante na I4, estes são difíceis de identificar comparando com a amostra I1 e isso justifica-se pelo facto de a quantidade ser reduzida, pelo que o aumento esperado da intensidade dos picos não é evidente, embora seja o dobro comparativamente à amostra padrão.

Na figura 31 está representado o gráfico de FTIR das formulações, cuja mistura foi feita à escala laboratorial, e os respetivos aditivos (plasticizante + carga + estabilizante). Os espetros das formulações, cujas misturas foram realizadas laboratorialmente, quando comparadas com as respetivas misturas feitas à escala industrial, não sofreram alterações significativas nas formulações I1, I2 e I3. No entanto, ao comparar os espetros das formulações I4 e L4 foi possível observar uma ligeira diferença. No caso de L4 não se obteve o que era expectável. Na formulação L4 alterou-se apenas a quantidade de estabilizante, passando de 1% (formulação padrão) para 2%. Esta pequena alteração não afetou significativamente a quantidade de resina, carga e plasticizante presentes na formulação quando comparada com a L1. Contudo, na figura 31, foi possível observar uma intensidade do pico da carga, 870 cm^{-1} , e do plasticizante, 1700 cm^{-1} , bastante semelhantes aos da L3. Ora, a semelhança entre L4 e L3 não corresponde ao resultado previsto, tendo em conta as quantidades dos componentes adicionadas na mistura. O resultado obtido pode ser justificado pela falta de homogeneidade na mistura e, conseqüentemente, no provete analisado.

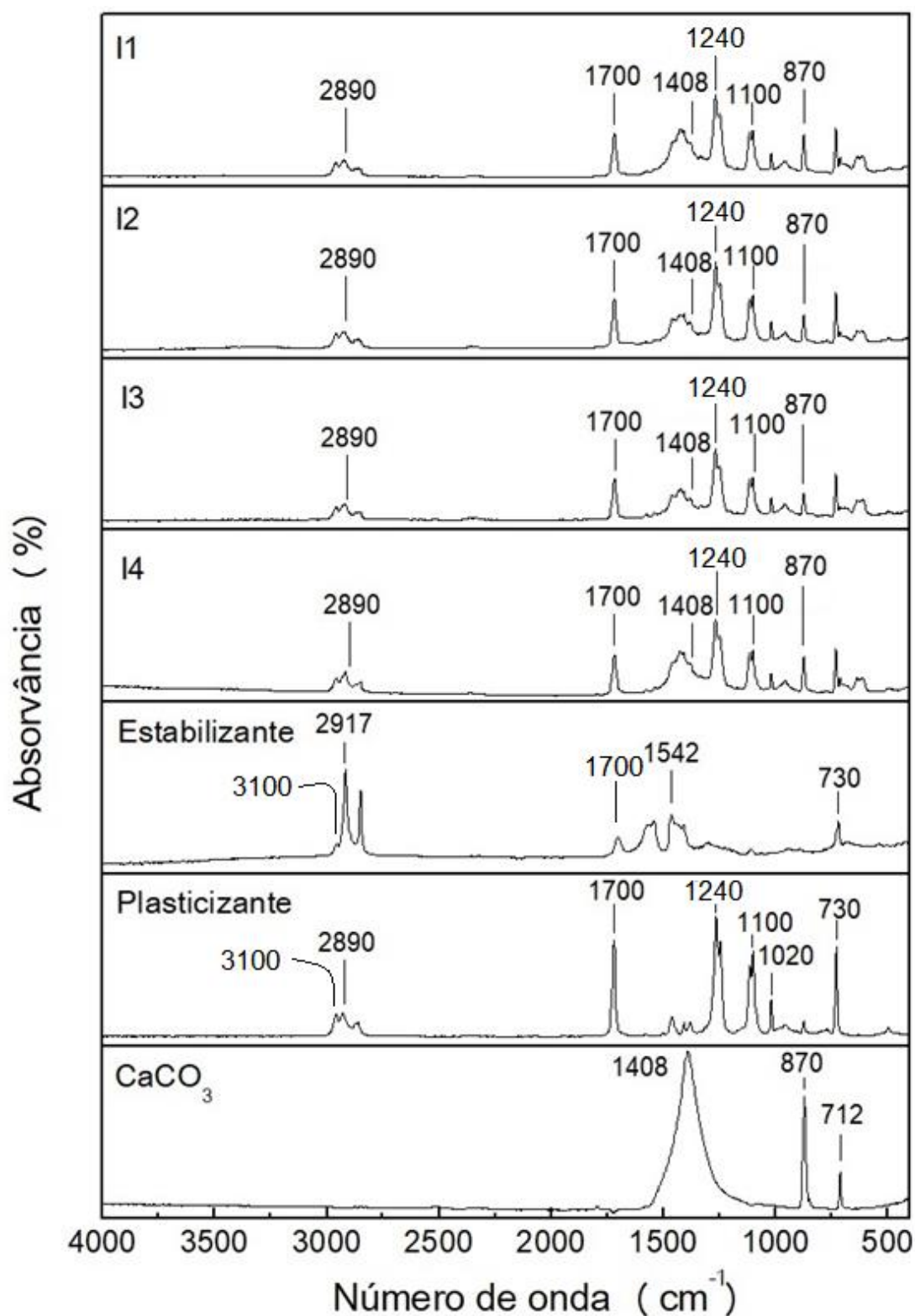


Figura 30- Espetro de FTIR dos provetes cuja mistura foi realizada industrialmente e identificação dos picos correspondentes aos respectivos aditivos.

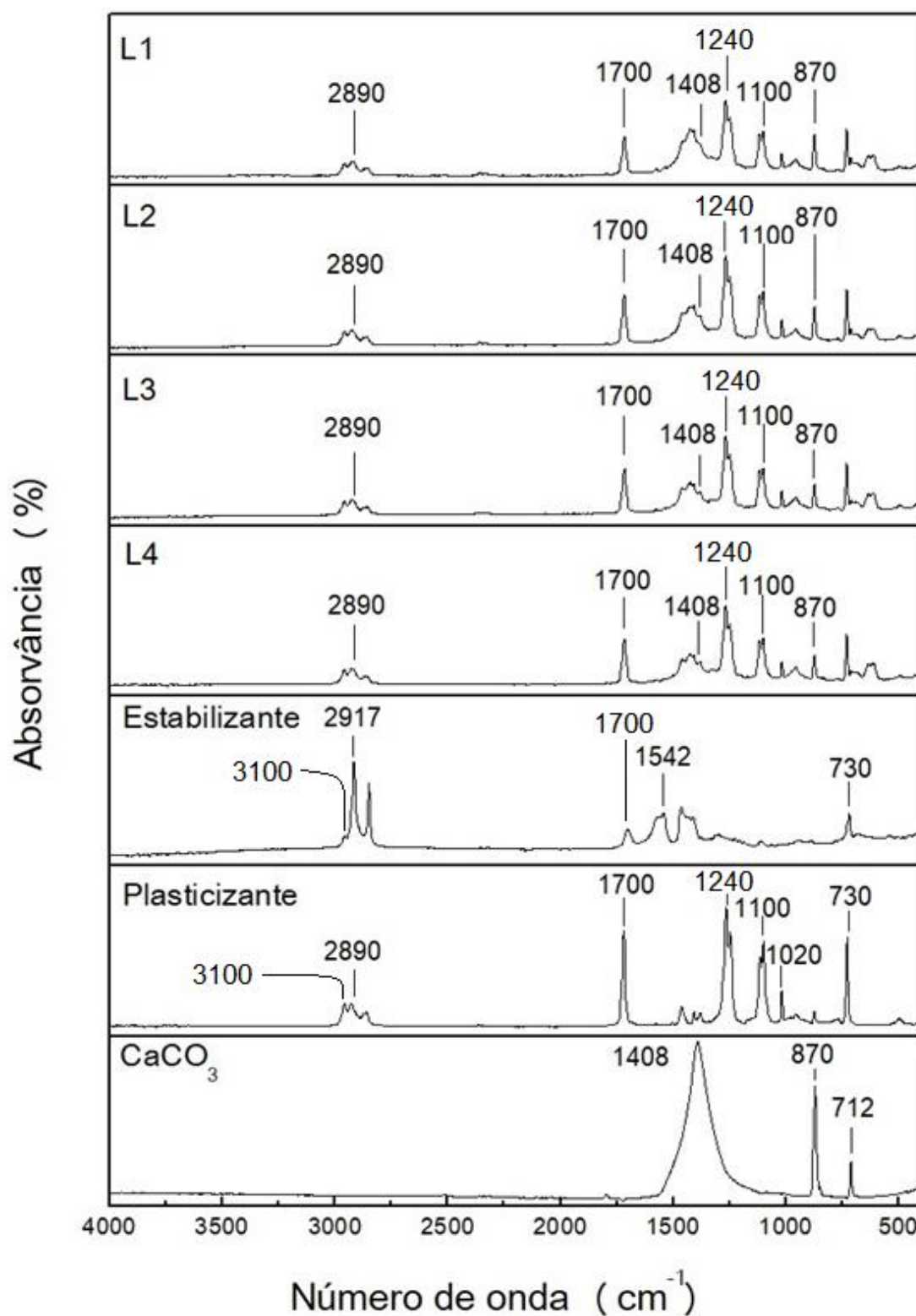


Figura 31- Espetro de FTIR das formulações de mistura laboratorial e identificação dos picos correspondentes aos respectivos aditivos em estudo nas formulações.

Na figura 32 apresenta-se as micrografias do SEM da formulação padrão (I1) e de uma formulação sem carga, para comparação de microestruturas.

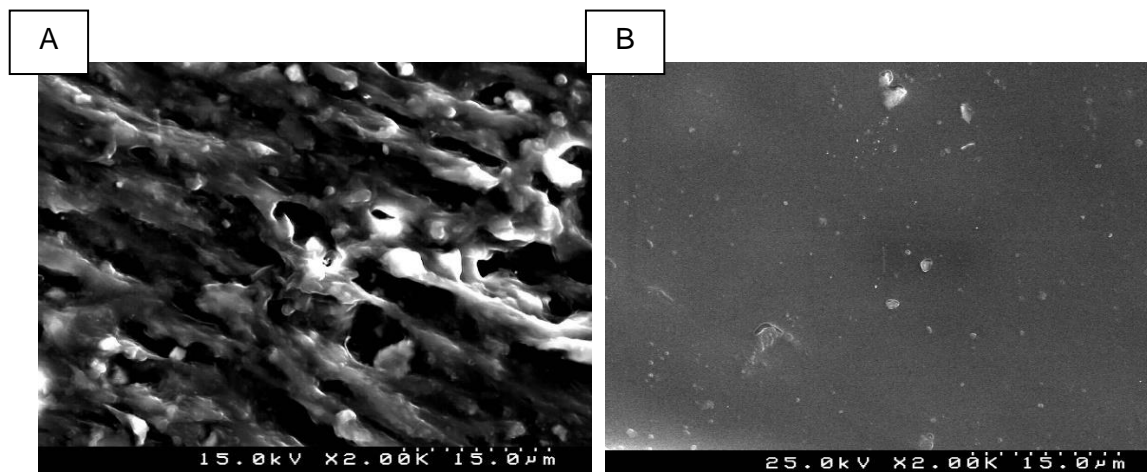


Figura 32- Micrografia dos provetes: A) formulação I1 e B) amostra sem carga. Ampliação de x2000.

Ao comparar as micrografias da figura 32A e figura 32B foi possível observar que a presença de carga afetou significativamente a morfologia, a porosidade e a rugosidade dos provetes. A figura 32A mostra que a estrutura está organizada numa determinada direção e tanto a rugosidade como os poros são visíveis, enquanto que na figura 32B não se consegue observar nem a porosidade nem a rugosidade.

As micrografias dos provetes das formulações em estudo, ou seja, das formulações cuja mistura foi feita industrialmente e, por sua vez, utilizadas no fabrico dos provetes das mangueiras de jardim, encontram-se na figura 33.

De facto, os aditivos alteraram a microestrutura dos materiais, sendo que as quatro são todas diferentes.

O aumento da quantidade de plasticizante alterou significativamente a microestrutura, em corte, do provete, figura 33B. Tanto os poros como a rugosidade deixaram de ser perceptíveis. Sendo a resina de PVC porosa, o plasticizante foi absorvido pelos poros até uma certa quantidade. Ultrapassada essa quantidade “limite”, os poros deixaram de absorver o plasticizante e o excesso passou a localizar-se na superfície das partículas que constituem a resina. Ao comparar as micrografias I1 (figura 33A) e I3 (figura 33C) observou-se que houve uma diminuição da quantidade de poros e da rugosidade. As

partículas relativas à carga são menos perceptíveis comparativamente com a amostra da figura 33A.

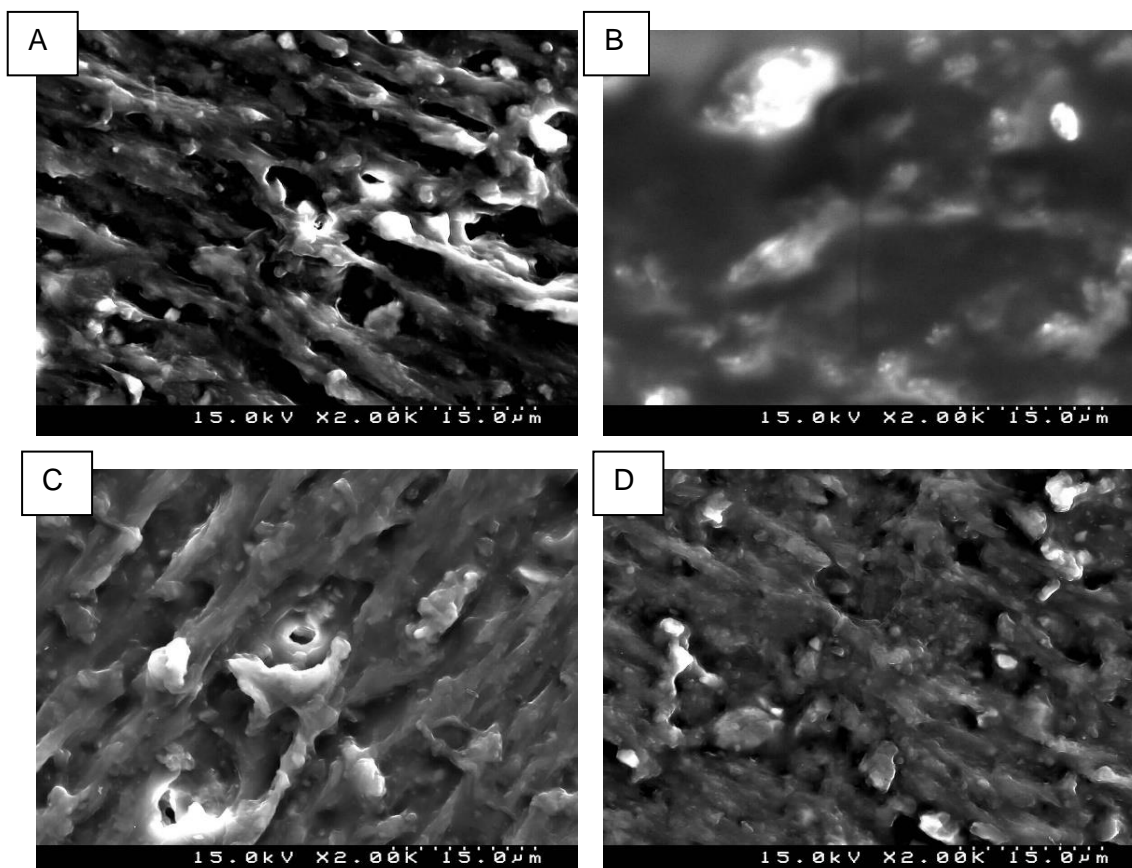


Figura 33- Microestruturas das formulações em estudo. A) I1 (padrão); B) I2 (mais plasticizante); C) I3 (menos carga); D) I4 (mais estabilizante). Ampliação x2000.

No caso da amostra I4 (figura 33D) a microestrutura deixou de ser tão organizada como na amostra da figura 33A e tanto os poros como a rugosidade deixaram de ser tão visíveis. O estabilizante, apesar de ter sido alterado em apenas 1% na formulação, afetou significativamente a microestrutura do material, pois este tem como objetivo estabilizar o PVC durante o processamento.

Na figura 34 encontra-se as microestruturas das formulações padrão (I1) e camada interior. Na figura 34A, a microestrutura encontra-se muito mais organizada e orientada num sentido quando comparada com a figura 34B. No entanto, a quantidade de partículas correspondentes à carga, aos poros e à rugosidade é semelhante.

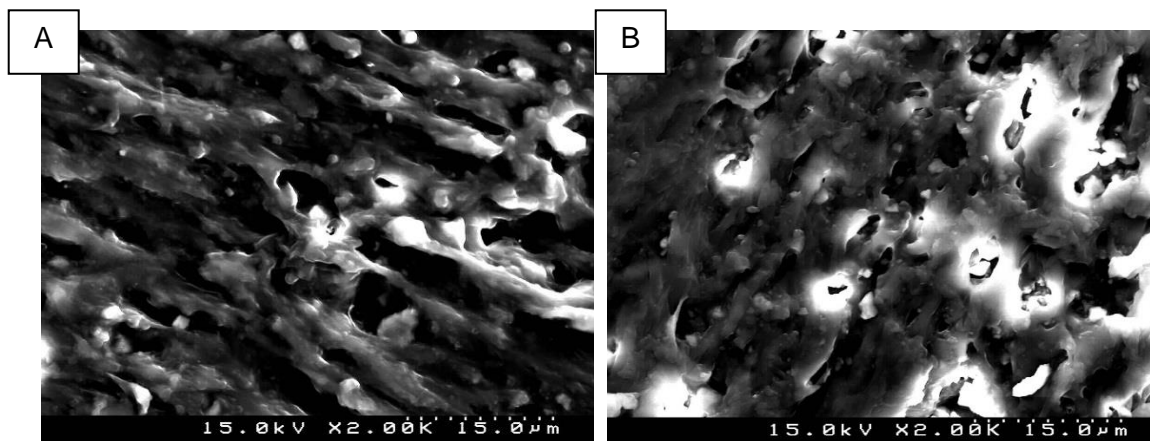


Figura 34- Microestruturas das formulações: A) típica da mangueira de jardim (I1) e B) da camada interior. Ampliação x2000.

Os valores das densidades dos grânulos das diferentes formulações utilizadas no fabrico das amostras das mangueiras de jardim, ou seja, as formulações industriais, são mostrados na figura 35.

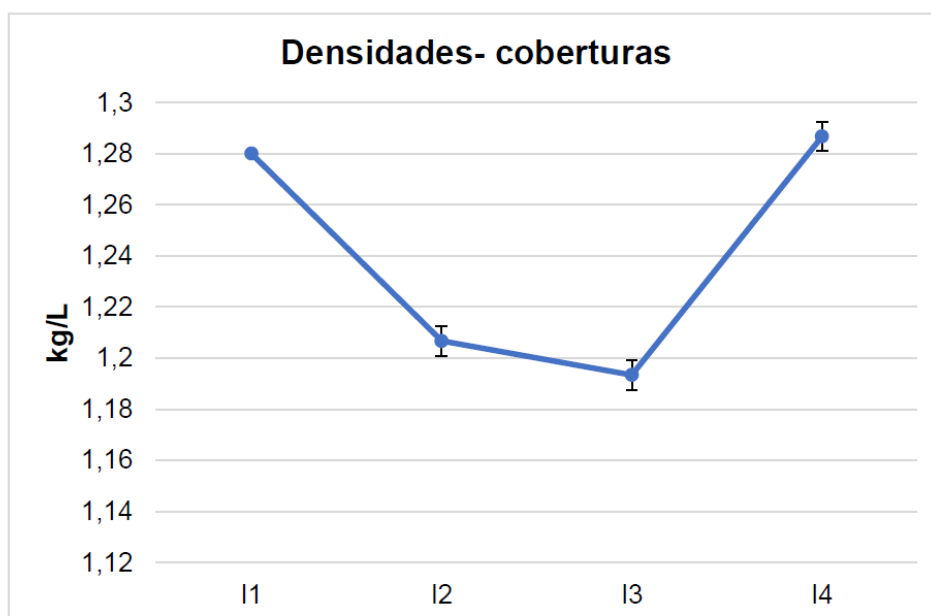


Figura 35- Valores obtidos através do ensaio de densidade dos grânulos das formulações da cobertura com mistura industrial.

Os valores das densidades dos componentes em maior concentração nas formulações, ou seja, da resina de PVC é de $0,46 \text{ g/cm}^3$, do plastificante é de $0,980 - 0,984 \text{ g/cm}^3$ e da carga é de $2,6 - 2,8 \text{ g/cm}^3$. Através da figura 35 foi possível observar uma diferença nos valores das densidades, ou seja, os aditivos com maior concentração afetaram a densidade.



Existe uma diferença significativa no valor da densidade da formulação com mais plasticizante (I2), $1,21 \text{ g/cm}^3$, quando comparada com a da formulação padrão, I1. Esta diferença foi influenciada pelo aumento da concentração de plasticizante. Consequentemente, este aumento afetou a quantidade dos restantes componentes, ou seja, a da resina e a da carga. Estas últimas sofreram uma diminuição de aproximadamente 10% e 4%, respetivamente. Sendo a densidade da carga muito superior às restantes densidades, quanto menor for a sua concentração, menor será o valor da densidade da formulação.

O valor da densidade da I3, $1,19 \text{ g/cm}^3$, é bastante diferente do valor da densidade de I1. Este facto deve-se à menor concentração de carga na amostra I3, passando de 23% para 13%, e consequentemente, o aumento da concentração de resina (menor densidade). Com isto, pode concluir-se que a presença de carga afeta a densidade, pois a densidade deste aditivo é bastante superior quando comparada com os restantes componentes em maior concentração nas formulações. Portanto, quanto maior for a quantidade de carga presente na formulação, maior é o valor da densidade.

As densidades das formulações I1 e I4 são muito semelhantes e apesar de haver uma ligeira variação da densidade, $1,28 \text{ g/cm}^3$ para $1,29 \text{ g/cm}^3$, respetivamente, esta encontra-se dentro da incerteza experimental.

Os valores das densidades da I1 e da camada interior foram de $1,28 \text{ g/cm}^3$ e $1,27 \text{ g/cm}^3$, respetivamente. Esta diferença de valores não é significativa, sendo que a concentração de carga nas duas formulações é bastante semelhante.

O gráfico da figura 36 representa a dureza das formulações padrão e da camada interior obtidas industrialmente.

A diferença entre as formulações padrão e camada interior é bastante significativa. Isto deve-se ao facto de a formulação da camada interior ter menos quantidade de plasticizante na sua composição.

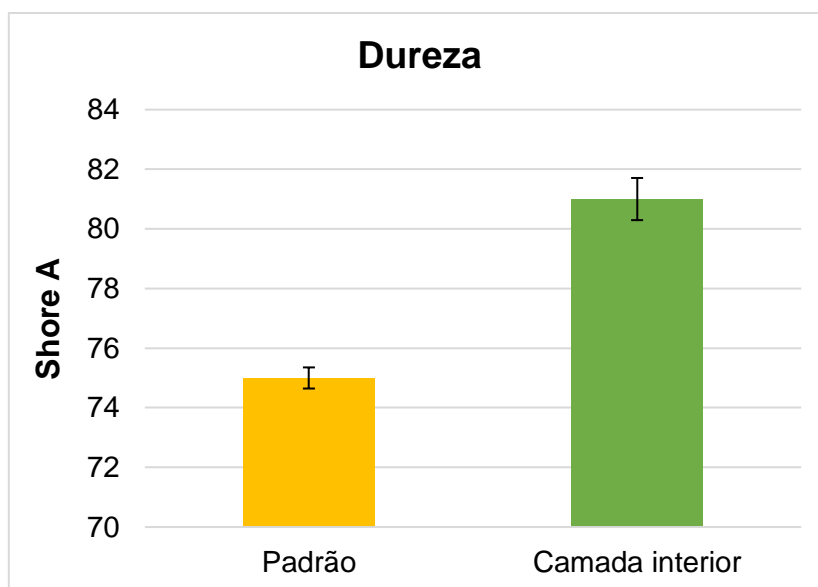


Figura 36- Valor da dureza da I1 e da camada interior.

Os valores da dureza das formulações industriais e laboratoriais estão registados na figura 37.

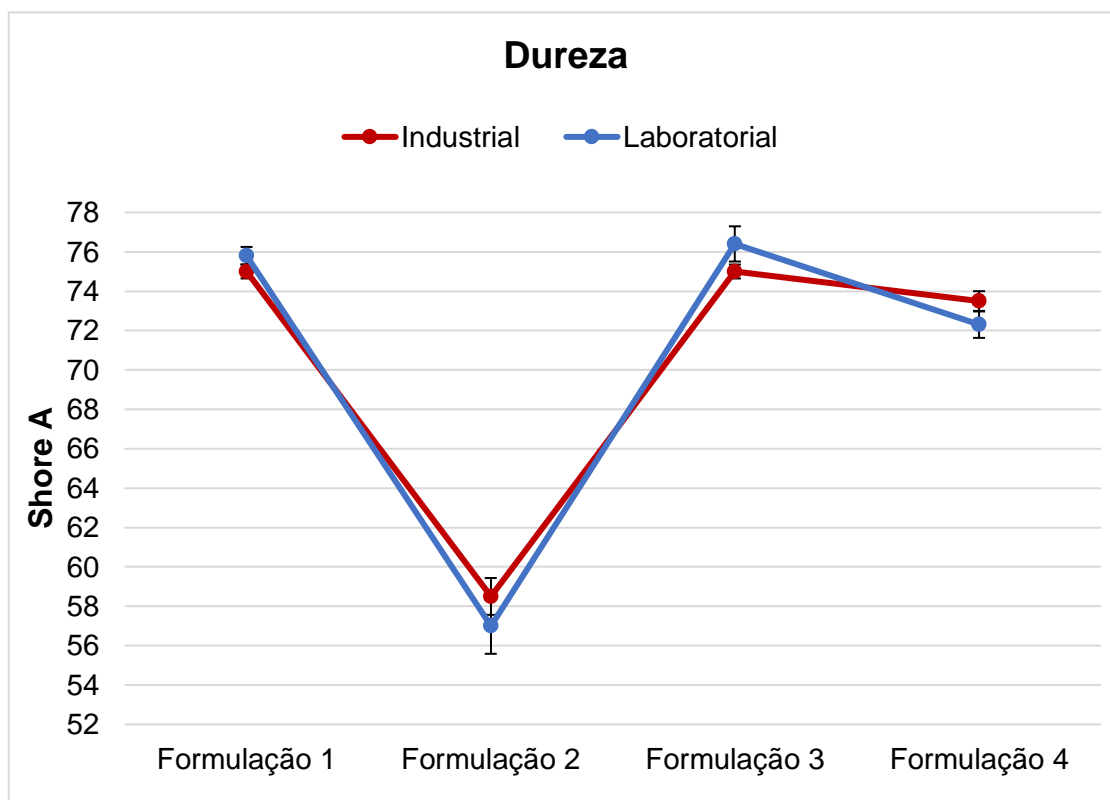


Figura 37- Resultados obtidos no ensaio da dureza das formulações industrial e laboratorial.



Ao observar o gráfico da figura 37 verificou-se que não existem grandes diferenças nos valores de dureza entre as formulações cujas misturas foram feitas em ambiente industrial e laboratorial, visto que as diferenças de valores entre elas estão dentro da incerteza experimental.

As diferenças entre as formulações 1 e 3 foram pouco significativas, sendo que a diminuição da quantidade de carga não alterou significativamente a dureza das formulações. Ao utilizar-se uma certa quantidade de carga, como substituinte de volume, é de facto uma alternativa mais viável economicamente, visto que o preço da carga é inferior ao da resina, sem perda de dureza.

As formulações 2 e 4 apresentaram alguma diferença no valor da dureza quando comparadas com a 1, sendo que aquela que apresentou uma diferença mais significativa foi a formulação 2. Esta diferença, deve-se à função do plasticizante. Ora, o plasticizante diminuiu a intensidade das interações das forças de Van der Waals entre as moléculas do polímero, sendo estas ligações as que conferem rigidez ao PVC. O plasticizante, ao diminuir estas forças, reduz a atração intermolecular e, consequentemente, aumenta a flexibilidade da cadeia polimérica, provocando alterações nas condições de processamento e nas propriedades do produto final, tais como a densidade, a dureza, a T_g e a flexibilidade [12].

A diferença do valor da dureza entre as formulações I1 e I4 é relativamente baixa, o que pode ser justificado pela baixa quantidade de estabilizante adicionado.

Na figura 38 está representado o gráfico correspondente às T_g das amostras padrão e da camada interior. Ao comparar a I1 com a camada interior verificou-se que a T_g da camada interior é superior à da camada de referência I1. Esta diferença pode ser justificada pela diminuição da quantidade de plasticizante na formulação da camada interior.

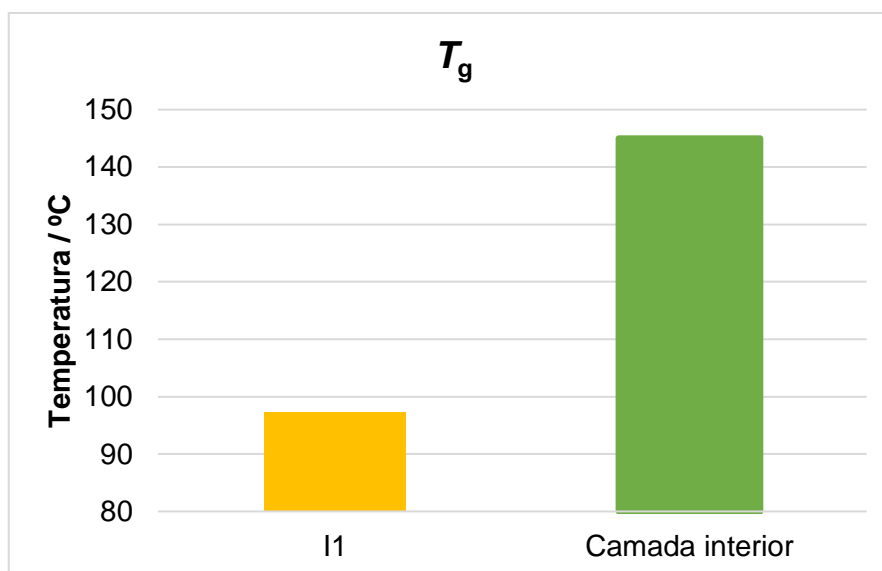


Figura 38- Temperaturas de transição vítrea das amostras I1 e camada interior.

Os valores relativos às T_g de cada formulação, obtidos através das curvas dos gráficos do DSC, estão apresentados na figura 39.

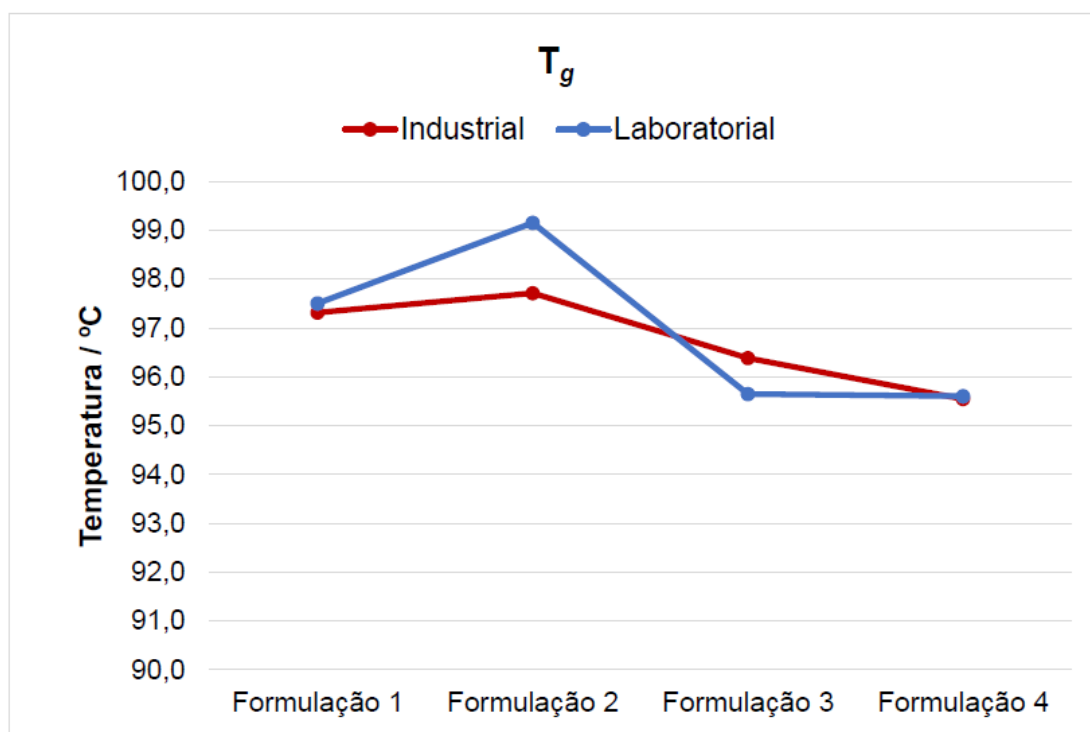


Figura 39- Valores da T_g das diferentes formulações.

As T_g das formulações não são muito diferentes entre elas. Nas formulações feitas à escala industrial as temperaturas variaram entre 95,5 a 97,7 °C e nas formulações à escala laboratorial variaram entre 95,6 a 99,2 °C. Esta diferença



pode ser justificada pelo diferente processo de mistura para a obtenção dos provetes entre elas.

Apesar das variações não serem significativas entre formulações, ou seja, uma variação de $\pm 2^{\circ}\text{C}$ não é considerada uma variação significativa, pode concluir-se que os aditivos para além do plasticizante não tiveram grande influência na T_g . Era de esperar que a formulação 2, formulação com mais quantidade de plasticizante, tivesse uma T_g inferior às restantes, no entanto isso não se verificou. Quando a presença do plasticizante aumenta, da amostra I1 (32,7%) para a I3 (37,0%) e desta para a I2 (42,7 %), a T_g não sofre grande alteração, variando entre 2 a 3 $^{\circ}\text{C}$ entre elas. Desta forma, segundo Sears e Darby [19], quando a percentagem de líquido é maior que a percentagem de PVC (não ultrapassando, contudo, muito essa diferença) a matriz da resina de PVC consegue absorver o aditivo líquido. No entanto, quando se atinge a taxa máxima de absorção do plasticizante na matriz polimérica, este deixa de influenciar as propriedades até então alteradas, nomeadamente a T_g , mantendo a sua função na dureza.

Na figura 40 estão representados os valores do MFR da formulação padrão e da camada interior a uma temperatura de 190 $^{\circ}\text{C}$.

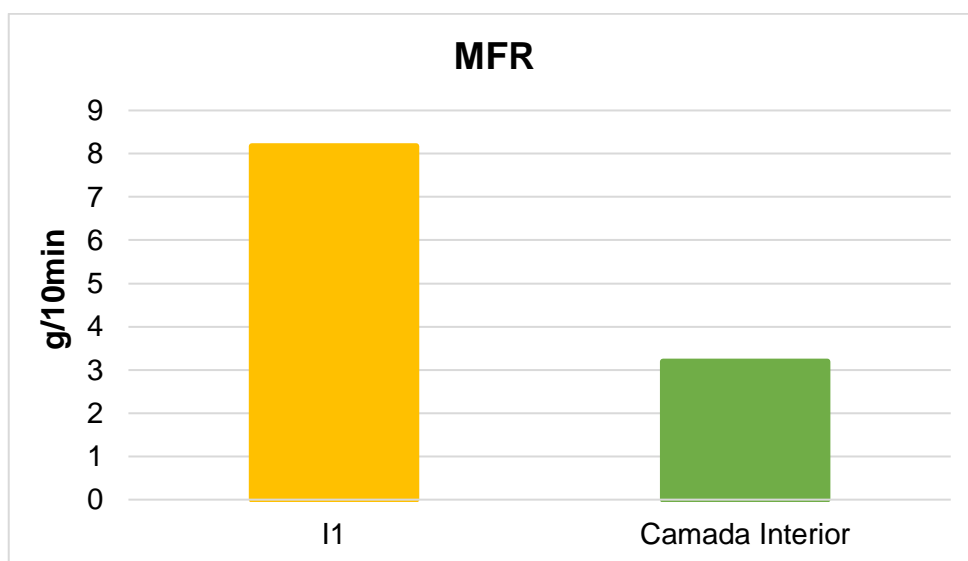


Figura 40- MFR das formulações padrão e camada interior a 190 $^{\circ}\text{C}$.



O MFR da camada interior é inferior (3,19 g/10min) ao MFR da I1 (8,17 g/10min) pois, ao comparar a quantidade de plasticizante presente nas amostras, este aditivo encontra-se em menor quantidade na amostra da camada interior. O plasticizante é o aditivo responsável por tornar o plástico mais fluído [8].

Os valores do MFR, para as diferentes formulações a nível industrial estão apresentadas na figura 41. As temperaturas utilizadas nos ensaios de MFR foram diferentes, tendo em conta que a T_g das formulações é diferente da T_g da formulação da camada interior. Na prática, o conjunto de temperaturas mais utilizado para fazer o MFR de materiais como o PVC é de 190°C. No entanto, não se realizou a essa temperatura, visto que a formulação I2 é demasiado plasticizada, não tendo sido possível obter resultados válidos e coerentes. Por isso, as amostras das formulações das coberturas foram testadas a uma temperatura de 170°C para que fosse possível uma comparação direta entre elas. No caso da camada interior, visto ter uma T_g superior e apresentar uma grande resistência ao sair do orifício a 170°C, os seus ensaios foram realizados à temperatura de 190°C. A esta temperatura o material não apresentou resistência à saída pelo orifício.

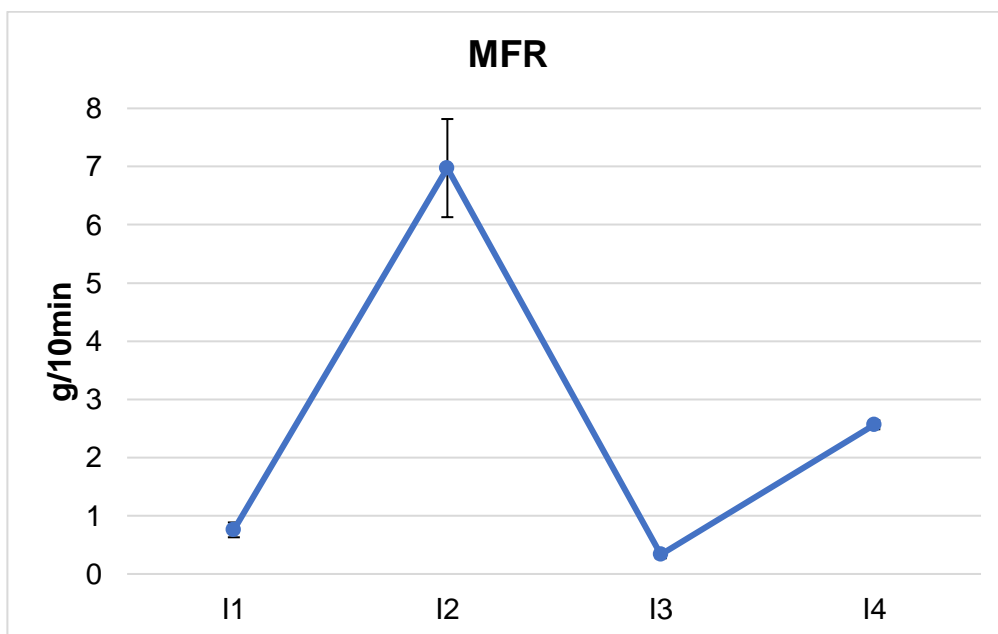


Figura 41- Valores do MFR das formulações industriais e respetivo desvio padrão.



O facto de a formulação I2 ter um valor de MFR superior, quando comparado com as restantes formulações, pode ser justificado pela grande quantidade de plasticizante presente na formulação [8]. Este tem como objetivo aumentar a distância entre as cadeias poliméricas, tornando-o mais fluido. A fluidez torna a amostra I2 menos viscosa e menos resistente à saída pelo orifício. Por sua vez, o estabilizante promove alta mobilidade dentro da matriz polimérica [8] e, por isso, verificou-se um MFR mais alto quando comparado com a formulação padrão.

Tendo em conta a literatura [34], as formulações I1 e I3 são as mais favoráveis para o processo de extrusão com valores de MFR 0,76 g/10 min e 0,33 g/10 min, respetivamente, pois o valor do MFR encontra-se abaixo dos 3 g/10 min. A formulação I4 encontra-se perto do limite de utilização com um MFR de 2,56 g/10 min podendo ser utilizada para extrusão e para injeção. No caso da formulação I2 com MFR de 6,97 g/10 min, esta é mais aconselhada para o processo de injeção.

No ensaio da adesão, o valor desta na cobertura foi obtido através da extração da parte exterior (cobertura) da mangueira. Por sua vez, o valor da adesão da camada interior foi obtido através da extração da camada interior da mangueira. Durante o ensaio, a tensão aplicada foi uniforme. As médias dos valores obtidos nos testes de adesão das coberturas, de cada formulação estão apresentados na figura 42.

Através da análise da figura 42, e tendo em conta a comparação entre a formulação I1 e as restantes formulações, foi possível concluir que a percentagem dos aditivos influencia, efetivamente, o valor da adesão.

No caso do plasticizante, o valor da adesão diminuiu com o aumento da concentração de plasticizante presente na formulação (I2). Este facto pode ser justificado pela presença das moléculas do plasticizante na superfície do material, impedindo a formação de ligações intermoleculares entre polímero – polímero. Esta hipótese parece estar sustentada na alteração significativa da microestrutura do PVC, conforme demonstrado anteriormente na figura 33B e no facto de que o excesso de plasticizante não contribuiu para a redução da T_g .

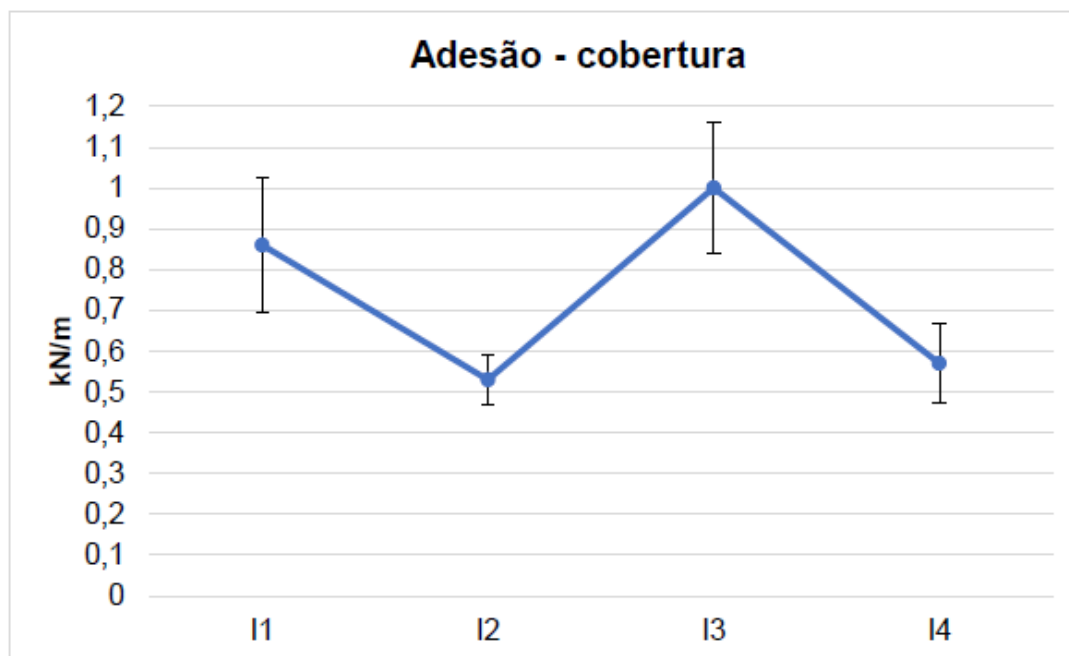


Figura 42- Resultados obtidos no ensaio de adesão: média dos valores da adesão das coberturas de cada formulação.

No caso da amostra I3, o valor da adesão foi superior quando comparado com o valor da adesão da amostra I1. Quanto menor for a quantidade de carga utilizada na formulação, maior é o valor da adesão. Através da microestrutura da figura 33C foi possível verificar a diminuição da quantidade de partículas correspondentes à carga. Sendo este aditivo um ocupador de volume, quando presente em menor quantidade nas formulações permite que o haja uma maior quantidade de ligações intermoleculares polímero – polímero entre o PVC, pois o PVC ao interagir com a superfície das cargas deixa de interagir com as restantes cadeias.

Para a amostra I4 obteve-se um baixo valor de adesão. Apesar da quantidade de estabilizante ter sido aumentada apenas 1% nesta formulação, este aditivo afetou também de forma significativa o valor da adesão. Este aditivo apresenta alta mobilidade dentro da matriz polimérica [8] e ao observar a figura 33D observa-se uma microestrutura menos organizada quando comparada com a microestrutura da formulação de referência (figura 33A). Essa desorganização pode ser causada pela alteração da mobilidade e pode interferir com as ligações intermoleculares polímero – polímero, diminuindo assim a adesão. O tipo de grupos funcionais presentes no estabilizante podem ser bastante diferentes da

composição do PVC para que haja formação de ligações ou o Ca/Zn podem ter migrado para a superfície afetando as ligações intermoleculares.

Na figura 43 encontra-se a comparação dos valores do MFR com os valores de adesão obtidos.

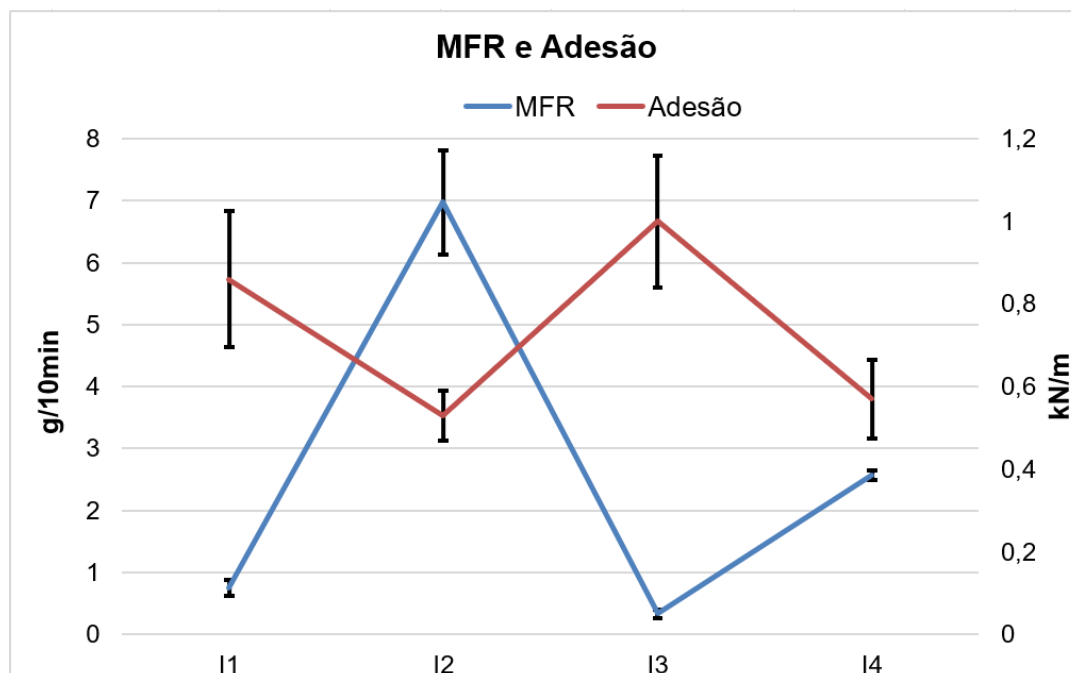


Figura 43- Valores do MFR e de adesão nas amostras feitas à escala industrial.

Ao observar o gráfico da figura 43 é possível concluir que existe uma tendência nos valores de MFR e de adesão. Verifica-se que a amostra I2 obteve o maior valor de MFR e, conseqüentemente, um menor valor de adesão. Na amostra I3 é possível verificar o contrário, sendo que neste caso foi a amostra mais viscosa e a que apresentou um maior valor de adesão.

Na figura 44 estão representados os valores da adesão das respetivas camadas interiores da mangueira de jardim.

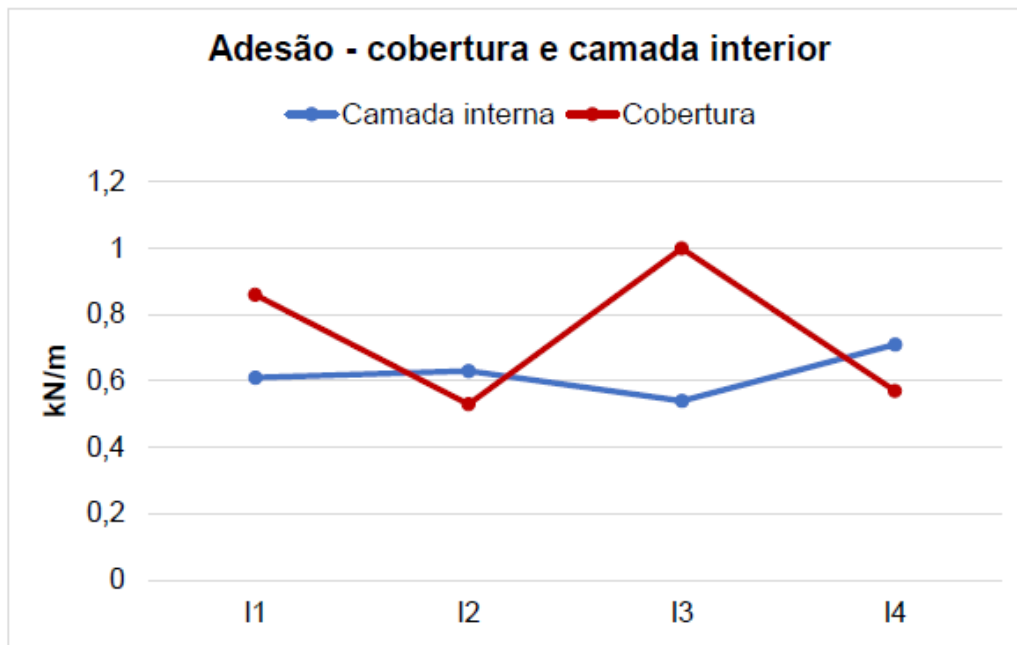


Figura 44- Resultados obtidos no ensaio de adesão: média dos valores de adesão das camadas interiores de cada formulação.

Através destes valores foi possível verificar que não existe uma tendência nos valores de adesão medidos na camada interior e na cobertura, sendo que o valor máximo de adesão obtido na cobertura foi na amostra I3 (figura 42) e o menor valor de adesão na camada interior foi na mesma na amostra I3. Com isto, os valores da adesão obtidos a partir da camada interior não parecem ser determinantes para avaliar a contribuição da influência dos diferentes aditivos presentes na cobertura.

A diferença entre os valores da adesão da cobertura e da camada interior pode ser justificada pelo facto de esta última ter propriedades mecânicas diferentes das da cobertura, como por exemplo a dureza. O equipamento de ensaio, para além de despende energia para arrancar a camada interior, também despende energia para a dobrar, uma vez que a camada interior tem uma dureza superior à da cobertura (figura 36). Desta forma, os valores de adesão, neste caso, são muito semelhantes dentro da incerteza experimental. Adicionalmente, segundo as especificações das mangueiras que constam da tabela 4, a espessura da camada interior foi superior à espessura da cobertura, sendo que este fator também pode influenciar esta diferença de valores.



No gráfico da figura 45 apresenta-se os valores dos ângulos de contacto das amostras industriais e laboratoriais, tendo sido usada a água como solvente polar. Conforme referido na introdução (secção 1.5.2.1), para se obter uma boa aderência, as falhas superficiais devem ser minimizadas ou eliminadas e, para isso, o adesivo (neste caso a camada de PVC fluída) deve espalhar-se espontaneamente sobre a superfície do substrato (camada de PVC interna) de forma a maximizar o contacto superficial [22].

Ao observar os valores dos ângulos de contacto da F2 (tanto a nível industrial como a nível laboratorial) verifica-se uma diminuição da molhabilidade da superfície com o aumento de plasticizante quando comparada com a F1, apesar dessa diferença não ser significativa. Este facto é justificado pela alteração da composição química causada pela provável migração de plasticizante para a interface de PVC, o que justifica o menor valor de adesão obtido.

No caso dos valores das amostras I3 e L3 a molhabilidade aumentou, o que pode ser explicado pelo aumento de PVC na interface (maior quantidade de resina) permitindo que as ligações intermoleculares entre o PVC fossem estabelecidas, contribuindo assim para a adesão.

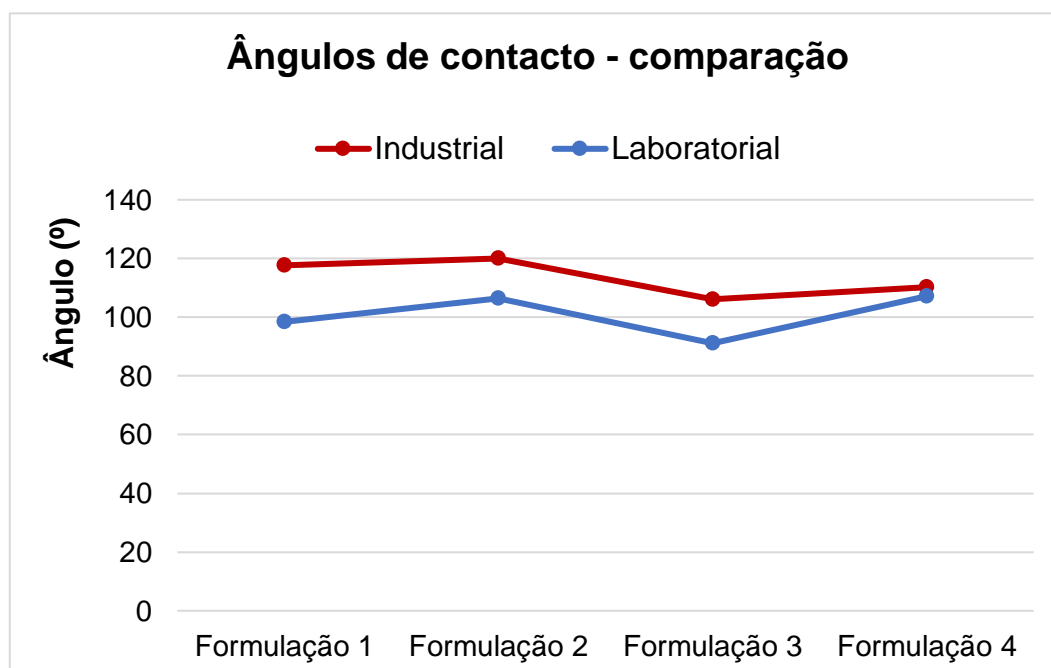


Figura 45- Valores dos ângulos de contacto das amostras industriais e laboratoriais.



Tendo em conta os valores da formulação 4 (amostras industrial e laboratorial) não é possível correlacionar a molhabilidade com a adesão, atendendo ao facto de não haver coerência entre eles. No caso da amostra industrial, houve um aumento da molhabilidade quando comparada com I1 e, no entanto, o valor da adesão diminuiu. Na amostra laboratorial, houve uma diminuição da molhabilidade de L4 em relação a L1 estando de acordo com o valor de adesão obtido. Esta incoerência pode ser justificada pela falta de homogeneidade como já foi referido anteriormente nas análises do FTIR.

Ao comparar os valores dos ângulos de contacto para as formulações processadas industrial e laboratorialmente, nota-se uma discrepância entre os mesmos, sendo esta mais notória nas formulações 1, 2 e 3. Atendendo a que a composição das formulações é a mesma, o fator que pode justificar estas diferenças foi os diferentes modos de mistura. Neste caso, a homogeneização pode ser equiparável (considerando que em ambos os processos, industrial e laboratorial, os parâmetros são rigorosamente controlados, como por exemplo, a pesagem dos componentes, as temperaturas e a velocidade de rotação das pás). Porém, a mistura laboratorial sofreu apenas um processo (extrudido para obter as fitas laboratoriais), enquanto que a mistura industrial sofreu dois (primeiro processo para obtenção dos grânulos e o segundo na produção das fitas/mangueiras de jardim). E como tal, um segundo processo pode contribuir para uma melhor homogeneização.

Em relação à migração do plasticizante, esta ocorrerá sempre, independentemente do tipo de mistura (tendo em consideração que a mistura foi bem-sucedida, isto é, o pó ficou solto e absorveu os aditivos). Neste caso, a concentração do plasticizante é que pode influenciar a migração, isto é, quanto maior for a concentração de plasticizante, maior será a migração deste para a superfície do PVC. Ou seja, se a concentração não ultrapassar a taxa máxima de incorporação do plasticizante na matriz do PVC, a migração não será tão perceptível (figura 33A) como no caso em que a concentração do plasticizante ultrapassa a taxa máxima de incorporação (figura 33B).

Contudo, de uma forma geral, as restantes propriedades estudadas não demonstraram diferenças significativas.



No gráfico da figura 46 encontra-se a comparação entre os valores dos ângulos de contacto obtidos nas amostras à escala industrial e o respetivo valor da adesão.

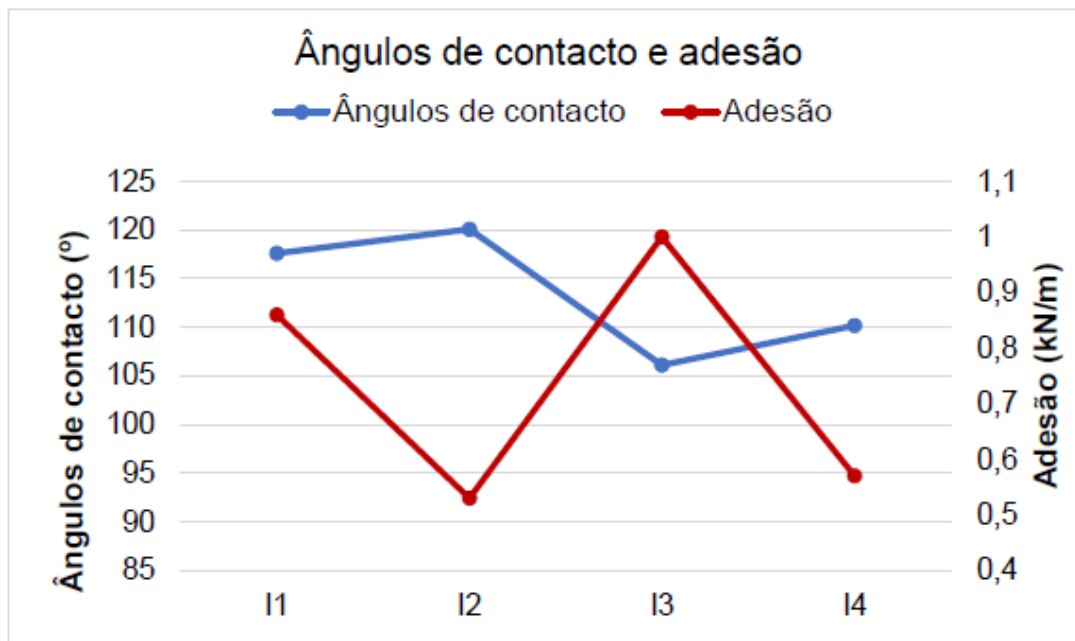


Figura 46- Valores dos ângulos de contacto e de adesão nas amostras feitas à escala industrial.

Com a observação do gráfico da figura 46 pode-se concluir que quanto maior for a molhabilidade de solvente polar (menor ângulo de contacto), maior é o valor da adesão. O valor do ângulo de contacto mais baixo obtido na amostra I3 corresponde ao valor máximo de adesão. E o maior valor do ângulo de contacto corresponde à amostra I2 e, conseqüentemente, o menor valor de adesão corresponde à mesma.

O ângulo de contacto e a molhabilidade são influenciados por fatores físicos e químicos. A área da superfície disponível para o contacto interfacial pode afetar o ângulo de contacto. O aumento da rugosidade diminui o ângulo de contacto em materiais hidrofílicos e aumenta-o em materiais hidrofóbicos. No entanto, quando se considera uma superfície heterogénea e rugosa, o ângulo poderá aumentar relativamente a uma superfície idêntica, mas plana, se existir ar na superfície rugosa e se o sólido for hidrofílico [38]. A possível migração do plasticizante e do estabilizante para a superfície da amostra pode ter afetado tanto os valores de θ como a adesão.



CAPÍTULO 4

CONCLUSÃO

4. CONCLUSÃO

Este trabalho de investigação surgiu numa tentativa de melhorar a adesão entre as duas camadas de PVC em mangueiras de jardim. Este caso de estudo foi investigado através da variação da quantidade de aditivos presentes em maior quantidade na formulação típica da mangueira de jardim (plasticizantes, cargas e estabilizantes) para perceber qual o efeito destes na adesão. De facto, os aditivos afetam as propriedades das mangueiras de jardim. Assim, concluiu-se que:

- O aumento da quantidade de plasticizante na formulação influenciou as propriedades, tanto mecânicas como morfológicas da mangueira. Os valores da dureza e da adesão diminuíram significativamente, passando de 75,0 Shore A para 58,5 Shore A e de 0,86 kN/m para 0,53 kN/m, respetivamente, quando comparados com os valores da amostra padrão. Os resultados do SEM apontaram para uma diminuição tanto da rugosidade como da porosidade. O MFR aumentou significativamente em relação ao MFR da amostra padrão. O aumento da fluidez pode proporcionar problemas no processamento. Por fim, ao atingir o limite da incorporação máxima do plasticizante na matriz polimérica, este aditivo deixa de ter um efeito na diminuição da T_g ;
- A diminuição da quantidade de carga foi positiva para o valor da adesão, passando de 0,86 kN/m (valor típico da adesão da mangueira de jardim) para 1,00 kN/m. O valor da dureza manteve-se. A microestrutura continuou organizada e apresentou menos quantidade de partículas correspondentes à carga. O valor do MFR diminuiu, apesar dessa diminuição não ser significativa.
- O pequeno aumento de 1% no estabilizante alterou as propriedades do material, exceto no caso da dureza e da T_g que se mantiveram muito próximas das propriedades da típica mangueira de jardim. O valor da adesão diminuiu, de 0,86 kN/m para 0,57 kN/m, e o MFR foi relativamente alto quando comparado com a amostra padrão.



Sendo também um dos objetivos perceber se a escala de processamento alterava as propriedades da mangueira de jardim, pode concluir-se que, de uma forma geral, as propriedades estudadas não sofreram alterações significativas.

Em todas as propriedades estudadas, de certa forma, obteve-se uma tendência nos resultados. Os valores da dureza estão diretamente relacionados com os valores da adesão e tanto os valores do MFR como os valores dos ângulos de contacto estão inversamente relacionados com a adesão.

Em conclusão, o ângulo de contacto é importante para a adesão, no entanto, este não é o único fator a ter em consideração para um melhor valor de adesão, segundo este estudo.

Tendo em conta os resultados obtidos, os mecanismos de adesão que poderão melhor explicar a adesão entre as camadas de mangueiras de jardim serão a teoria da difusão e a teoria da adsorção combinadas. A teoria da difusão refere que os polímeros em contacto aderem por interdifusão. Este facto só ocorre quando as cadeias do polímero são móveis, isto é, quando o polímero está acima da sua T_g e os materiais são compatíveis. Como as mangueiras são processadas acima da T_g do material, e são compatíveis entre si, este mecanismo pode ser um dos aplicados neste caso de estudo. No caso da teoria da adsorção, esta pode justificar que os materiais aderiram por causa da natureza das forças intermoleculares estabelecidas entre átomos e moléculas situadas na interface do PVC. Este facto pode ser comprovado no caso da formulação com menos carga, ocupador de volume, que permitiu que houvesse menos “obstáculos” para as ligações intermoleculares serem estabelecidas.

Apesar do maior valor da adesão ter sido obtido na formulação com menos carga, as restantes propriedades não foram alteradas significativamente. A nível industrial, passar a produzir as mangueiras de jardim com esta formulação não seria uma mais-valia económica. O custo de produção de mangueiras de jardim passaria a ser mais caro (a padrão com um custo de 0,98 – 1,03 €/kg e a com menos carga 1,14 – 1,17 €/kg). Portanto, de todas as formulações estudadas, a formulação 1 é a que está mais próxima do ideal e que em termos de custo se melhor adequa. A medição dos ângulos de contacto pode ser uma forma relativamente simples e económica de medir/avaliar a adesão.



O presente estágio curricular, realizado na empresa Heliflex Tubos e Mangueiras, S.A., foi uma experiência enriquecedora tanto a nível profissional como pessoal. Desde o contacto com o funcionamento do ambiente industrial, onde a prioridade é a rápida avaliação e resolução dos problemas do dia-a-dia para obter uma boa qualidade de produção, até ao contacto diário com os colaboradores da empresa, tudo contribuiu para o desenvolvimento de competências específicas da área dos polímeros.



CAPÍTULO 5

TRABALHO FUTURO



5. TRABALHO FUTURO

As sugestões de trabalhos futuros diretamente relacionados com este tema são:

- Concluir a medição dos ângulos de contacto com os 2 solventes em falta através do método da gota séssil e determinar os valores energia superficial na adesão das duas camadas de PVC nas mangueiras de jardim, utilizando o método de OWRK, bem como estabelecer envelopes de molhabilidade para prever a interação do polímero/substrato relativamente à molhabilidade;
- Melhorar as percentagens de aditivos nas formulações da mangueira de jardim, variando as concentrações dos aditivos presentes em maior percentagem, em intervalos mais pequenos;
- Estudar a adesão entre camadas e as respetivas propriedades de mangueiras de jardim obtidas, cuja formulação da camada interior é constituída por materiais reciclados;
- Elaborar uma análise térmica mais detalhada para estudar a influência dos coeficientes de expansão térmica nas duas camadas de PVC da mangueira de jardim bem como fazer um mapeamento EDS às diferentes formulações.



CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFIA



6. BIBLIOGRAFIA

- [1] ISO 8033:2006 (E), *Rubber and plastics hoses- Determination of adhesion between components*, International Standart.
- [2] BUTT, M., CHUGHTAI, A. (2007), et all., *Theory of Adhesion and its Practical Implications*, Journal of Faculty of Engineering & Technology.
- [3] PVC PIPE association (2013), *Handbook of PVC* (5ª edição), Industrial Press, INC.
- [4] FRIED, J. R. (1995), *Polymer Science and technology*, Prentice-Hall PTR.
- [5] MCKEEN, L. W. (2017), *Film Properties of Plastics and Elastomers* (4ª edição), USA.
- [6] Heliflex (2018). About Heliflex, Tubos e Mangueira, S.A., <https://www.heliflex.pt>. Visited 27-03-2018; From: <https://www.heliflex.pt/pt/about/#history-area>
- [7] SCHILLER, M. (2015), *PVC Additives- Performance, Chemistry, Developments, and Sustainability*, Hanser.
- [8] WICKSON, E. J. (1993), *Handbook of PVC formulating*, edited by Edward J. Wickson.
- [9] CHEREMISINOFF, N. P. (1998), *Advanced Polymer Processing operations*, Westwood, New Jersey, USA.
- [10] NUNES, L. (2006), *Tecnologia do PVC*, Revista e ampliada, 2ª edição, Brasken, São Paulo.
- [11] SEKI, S. (2008), *PVC Fact Book*, Vinyl Environmental Council, Japan.
- [12] AKOVALI, G. (2005), *Polymers in Construction*, Smithers Rapra Press, Texas.
- [13] PANNICO, M. (2010), *Novel flexible PVC compounds characterized by improved sustainability and reduced plasticizer migration*, University of Naples “Federico II”, Italy.



-
- [14] WILKES, C., SUMMERS, J., DANIELS, C. (2005), *PVC Handbook*, ISBN 10: 1569903794, Hanser Publications, USA.
- [15] ANDREWS, G. D., DAWSON, R. L. (1986), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 6, New York: John Wiley and Sons.
- [16] RODOLFO, A., MEI, L. H. I. (2009), *Nanocompósitos de PVC com Argila Organicamente Modificada: Efeitos do Processamento e do Método de Incorporação da Argila*, Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol. 19, nº 1.
- [17] YOSHIGA, A., TOFFOLI, S. M., WIEDECK, H. (2004), *Estudo do Composto PVC Reciclado/CaCO₃ em Pastas Vinílicas*, Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol. 14, nº 3.
- [18] <http://www.stabilisers.eu/> (2014), Visited 03/01/2017, From: http://www.stabilisers.eu/wp-content/uploads/2015/11/VinylPlus_Contribution-Cefic_Eu-Industry.pdf.
- [19] SEARS, J. K., DARBY, J. R. (1982), *The technology of Plasticizers*, John Wiley & Sons, New York.
- [20] AWAJA, F. et al., (2009), *Adhesion of polymers*, Progress in Polymer Science 34, 948–968
- [21] SILVA, S. (2008), Dissertação de Mestrado “*Estudo do comportamento reológico dos aditivos hot melt PSA e sua relação com a composição e as propriedades adesivas*”, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [22] POCIUS, A. (2012), *Adhesion and Adhesives Technology*, 3rd Edition, USA.
- [23] YOUNG, T. (1855), *Miscellaneous works of the late Thomas Young*, London: John Murray.
- [24] MARMUR, A. (2009), *Solid-Surface Characterization by Wetting*, Annual Review of Materials Research, vol. 39.
- [25] YUAN, Y., LEE, T.R. (2013), *Surface Science Techniques*, Springer, Germany.



-
- [26] OWENS, D. K., WENDT, R. C. (1969), *Estimation os the Surface Free Energy of Polymers*, Journal of Applied Polymer Science, 13, 1741-1747.
- [27] FIGUEIREDO, A. B., EVTUGUIN, D. V., MONTEIRO, J., et al. (2011), *Structure-Surface Property Relationships of Kraft Papers: Implication on Impregnation with Phenol-Formaldehyde Resin*, Industrial Engineering Chemistry Research, 50, 2883- 2890.
- [28] HARPER, C. A. (1999), *Modern Plastics Handbook*, Technology Seminars, Inc. Lutherville, Maryland.
- [29] TITOW, W. V. (1990), *PVC Plastics Properties, Processing, and Applications*, Elsevier Science Publishers LTD, USA.
- [30] RAUWENDAAL, C. (1994), *Polymer Extrusion* (3ª edição), Hanser Publishers, Munich Vienna New York.
- [31] SCHICK, C., LEXA, D., LEIBOWITZ, L., (2012), *Characterization of Materials* (2ª edição), Standard Article "Differential Scanning Calorimetry and Differential Thermal Analysis, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [32] Creative Proteomics (2018), About Creative Poteomics <https://www.creative-proteomics.com/>. Visited a 19/06/18; From: <https://www.creative-proteomics.com/support/dsc-based-analysis-service.htm>
- [33] NP EN ISO 1133-1:2013, *Determinação do índice de fluidez em massa (MFR) e em volume (MFV) dos materiais termoplásticos*, Parte 1: método normalizado. 2ª edição, Instituto Português da Qualidade.
- [34] HAN, C. (2007), *Rheology and Processing of Polymeric Materials*, Volume 2 polymer processing, Oxford University Press, New York.
- [35] ARACELI, R. et al. (2017), *FTIR spectroscopy studies on the spontaneous neutralization of chitosan acetate films by moisture conditioning*, Mexico.
- [36] HIDAL, N., ISMAIL, A. F., MATSUURA, T., (2017), *Membrane Characterization*, Elsevier; United Kingdom.
- [37] RAMESH, S. et al. (2007), *FTIR studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes*, Spectrochimica Acta Part A, Malaysia.



[38] STAROV, V., VELARDE, M., RADKE, C. (2007), *Surface Forces and the Equilibrium of Liquids on Solid Substrates*, Wetting and Spreading Dynamics, Edited by CRC Press, USA.